

QD

X

1
M33

V.17

1958

PER

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM
HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, S. MÜLLER, G. SCHAY

AC

R. BOGNÁR, GY. BRUCKNER, A. BUZÁGH, T. ERDEY-GRÚZ,
Z. FÖLDI, M. FREUND, Á. GERECS, Á. KISS, M. KORACH,
J. PROSZT, E. SCHULEK, Z. SZABÓ, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSÜRÖS

TOMUS 17.



1958



Digitized by the Internet Archive
in 2024

СОДЕРЖАНИЕ

Acta Chim. Hung.

Tomus 17

Альмашц, А.: Количественное определение редкоземельных элементов существующих рядом	55
Байер, Й. см. Лакатош, Б.	125, 151
Беке, Д.: Таутомерия гетероциклических псевдоосновных аминокарбинолов.....	463
Бите, П. и Тужсон, П.: Алкалоиды рода <i>Solanum</i> , IV. О разложении соласодина, I.	241
Богнар, Й.: Меркуриметрические титрования с помощью окислительно-восстановительных индикаторов, II. Определение ионов роданида, цианида и ртути (II)	27
Богнар, Й. и Елинек, О.: Меркуриметрические титрования с помощью окислительно-восстановительных индикаторов, I. Определение галогенов и иона ртути (II)	17
Бонгнар, Й. и Шароши, С.: Данные к кинетике реакции самоокисления иода в растворах соли ртути(II). Данные к потенциометрическому титрованию мышьяка и сурьмы титрованным раствором иодата	1
Бургер, К. см. Шулес, Э.	211
Вейн, Я.: Применение реакции Реформатского в синтезе эфедриновых оснований	181
Вейн, Я.: Влияние потребности в пространстве ацилированной основной группы на скорость миграции ацилей $N \rightarrow O$ у производных эфедрина и ψ -эфедрина	189
Венкатесан, В. К. см. Суриянараяна, Ц. В.	327
Винклер, Э. см. Сабо, Я.	201
Гал, Дь. и Краснаи, Э.: Избирательное дезацилирование N, O-диацильных соединений с помощью изопропилата алюминия и хлоризопропилата алюминия ..	171
Гери, И. см. Дэри, И.	411
Деак, Дь. см. Чюрош, З.	439
Дэри, И. и Гери, И.: Исследования в области соединений со стерановым скелетом, I.	411
Елинек, О. см. Богнар, Я.	17
Errata	392
Инцеди, Я. см. Эрдеи, Л.	93
Кеглевич, Л.: Элементарная ячейка и пространственная группа $SrS_2O_3 \cdot 5 H_2O$ (краткое сообщение)	119
Кениг, П. см. Чюрош, З.	419
Кирай, Д. см. Лакатош, Б.	125, 151
Кирай, Д. см. Сабо, З. Г.	393

Киши, А.: Теория светопоглощения комплексных соединений, I. Установление отношений симметрии и способа связи растворенных комплексов	225
Коллонич, Я. см. Хайош, А.	449
Конколь Теге, И. см. Пунгор, Э.	113
Краснаи, Э. см. Гал, Дь.	171
Кэрменди, К.: О реакциях с фталимино-алкилгалоидами в синтезах полиаминов, I.	255
Лакатош, Б., Кирай, Д. и Байер, Й.: Новые периодические функции, III. Новое математическое приближение периодических функции полей S и P	125
Лакатош, Б., Кирай, Д. и Байер, Й.: Новые периодические функции, IV. Периодичность атомной теплоемкости переходных металлов	151
Лемперт, К. см. Лемперт-Шретер, М.	471
Лемперт-Шретер, М. и Лемперт, К.: Об индизированном основаниями расщеплении функциональных производных р-тозилглицина	471
Ленард, К. см. Мадьяр, Дь.	249
Мадьяр, Дь., Ленард, К. и Тужон, П.: Алкалоиды рода <i>Solanum</i> , V. О разложении соласодина, II.	249
Марош, Л. см. Шулек, Э.	273, 369
Мольдваи, А. Ш.: Изучение условий образования силиката лития-алюминия	37
Нараи-Сабо, И.: Закономерности отдельных физических свойств элементов в периодической системе	81
Нилаши, Я.: Роль конфигурации при каталитическом дезаминировании медного комплекса аланина	265
Петро, Й. см. Чюрош, З.	289, 309, 419
Пунгор, Э. и Конколь Теге, И.: Исследование адсорпции ионов на поверхности иодистого серебра с помощью титрования	113
Рецензии книг	389, 475
Сабо, Й. и Винклер, Э.: Получение производных арил-бензо-[e]-1:3-тиазина, III. Доказательство синтезом положения алкоксильной группы производных арил-бензо-[e]-1:3-тиазина	201
Сабо, З. Г. и Кирай, Д.: Многосторонне применяемые крутящиеся весы для химической лаборатории	393
Суриянараяна, Ц. В. и Венкатесан, В. К.: Электрическая проводимость крепких растворов сильных электролитов	327
Теттаманти, К. и Ушкерт, А.: Экстракционные операции с неподвижной фазой, II. Автоматически фракционирующий распределительный прибор с неподвижной водной фазой и 200 ступенями	353
Тужон, П. см. Бите, П.	241
Тужон, П. см. Мадьяр, Дь.	249
Ушкерт, А. см. Теттаманти, К.	353
Фейеш, П. и Шаи, Г.: О теории постоянных хроматографических газовых фронтов	377
Хайош, А. и Коллонич, Я.: Исследования в области хлорамфеникола, VII. Ретроградная альдольная конденсация в ряду эфиров трео- β -п-нитрофенилсерина	449

Харди, Дь.: Автоингибция в радикальной полимеризации виниловой фуранкарбоновой кислоты (предварительное сообщение)	121
Хейсман, Й. см. Чюрош, З.	309
Чаньи, Л. Й. и Шольмоши, Ф.: Данные к аналитике перекисных соединений, V. Прямое определение перекисных соединений в смеси с помощью титрованного раствора мышьяковистой кислоты	69
Чюрош, З. и Петро, Й.: Исследования с катализаторами, XXIV. Исследования с катализаторами из никеля Ренея, III. Влияние различных щелочей, применяемых для растворения, на гидрирующую активность никеля Ренея	289
Чюрош, З., Петро, Й. и Хейсман, Й.: Исследования с катализаторами, XXV. Исследования с катализаторами из никеля Ренея, IV. Исследования эффективности катализаторов, изготовленных из сплавов Al-Ni-Co и Al-Ni-Cr	309
Чюрош, З., Петро, Й. и Кэниг, П.: Исследования с катализаторами, XXVI. Исследования с катализаторами-смесями, I. Исследование активности катализаторов-смесей никель-магний-формиата	419
Чюрош, З. и Деак, Дь.: Исследования с катализаторами, XXVII. Реакция бензальдегида с соединениями, содержащими активный водород, в присутствии трифтористого бора	439
Шац, Г. см. Фейеш, П.	377
Шароши, С. см. Богнар, Я.	1
Шольмоши, Ф. см. Чаньи, Л. Й.	69
Шулек, Э. и Бургер, К.: Данные к строению трибромфенолброма	211
Шулек, Э. и Марош, Л.: Данные к аналитике и химии дитионитов	273
Шулек, Э. и Марош, Л.: Данные к аналитике альдегидов, I.	369
Эрдеи, Л. и Инцеди, Я.: Разложение перекиси водорода в щелочном растворе в присутствии комплекса цитрата меди(II)	93

INDEX

Acta Chim. Hung.

Tomus 17.

ALMÁSY, A.: Determination of Rare Earth Metals in Their Mixture	35
BAYER, J. s. LAKATOS, B.	125, 151
BEKE, D.: Die Tautomerie der heterocyclischen pseudobasischen Aminocarbinole....	463
BITE, P. und TUZSON, P.: Solanum-Alkaloide, IV. Über den Abbau des Solasodins, I.	241
BOGNÁR, J.: Mercurimetric Titrations with the Use of Redoxy Indicators, II. Determination of Thiocyanate, Cyanide and Mercury(II) Ions.....	27
BOGNÁR, J. and JELLINEK, O.: Mercurimetric Titrations with the Use of Redoxy Indicators, I. Determination of Haloids and Mercury(II) Ions.....	17
BOGNÁR, J. and SÁROSI, SZ.: Data of Reaction Kinetics of the Autoxidation of Iodine in Solutions of Mercury(II) Salts. Contributions to the Potentiometric Titration of Arsenic and Antimon with a Standard Solution of Iodate.....	I
Book Reviews	389, 475
Buchbesprechungen	389, 475
BURGER, K. s. SCHULEK, E.	211
CSÁNYI, L. J. and SOLYMOSSI, F.: Beiträge zur Analyse der Peroxyverbindungen, V. Unmittelbare Bestimmung der Peroxyverbindungen nebeneinander mit Hilfe von arseniger Säure	69
CsÚRÖS, Z. and PETRÓ, J.: Investigations on Catalysts, XXIV. Investigations on Raney-nickel Catalysts, III. Effect of Various Alkalies Applied for Extraction, on the Hydrogenation Activity of Raney-nickel Preparations.....	289
CsÚRÖS, Z., PETRÓ, J. and HEISZMANN, J.: Investigations on Catalysts, XXV. Investigations on Raney-nickel Catalysts, IV. Investigation of the Activity of Catalysts Prepared from Al-Ni-Co and Al-Ni-Cr Alloys	309
CsÚRÖS, Z., PETRÓ, J. and KÖNIC, P.: Investigations on Catalysts, XXVI. Investigations on Mixed Catalysts, I. Investigation of the Activity of Nickel-magnesium Formate Mixed Catalysts	419
CsÚRÖS, Z. and DEÁK, GY.: Investigations on Catalysts, XXVII. Reaction of Benzaldehyde with Compounds Containing Active Hydrogen in the Presence of Boron Trifluoride	439
DEÁK, GY. s. CsÚRÖS, Z.....	439
DÓRY, I. und GERI, I.: Untersuchungen über Verbindungen mit Sterangerüst, I. Katalytische Desacetylierung von Steroidacetaten.....	411
ERDEY, L. und INCZÉDY, J.: Über die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds in alkalischem Medium bei Anwesenheit eines Kupfer(II)citratkomplexes.....	93

Errata	392
FEJES, P. and SCHAY, G.: On the Theory of Steady Chromatographic Gas Fronts	377
GÁL, GY. and KRASZNAI, E.: Selective O-deacylation of N,O-diacyl Compounds by Using a Mixture of Aluminium Isopropylate and Chloro-aluminium isopropylate	171
GERI, I. s. DÖRY, I.	411
HAJÓS, A. und KOLLONITSCH, J.: Untersuchungen auf dem Gebiete des Chloramphenicols, VII. Aldolspaltung in der threo- β -p-Nitrophenylserinester Reihe	449
HARDY, GY.: Autoinhibition in der radikalen Polymerisation des furancarbonsauren Vinylesters (Vorläufige Mitteilung)	121
HEISZMANN, J. s. CSÜRÖS, Z.	309
INCZÉDY, J. s. ERDEY, L.	93
JELLINEK, O. s. BOGNÁR, J.	17
KECLEVICH, L.: Unit Cell and Space Group of $\text{SrS}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Short Communication)	119
KIRÁLY, D. s. LAKATOS, B.	125, 151
KIRÁLY, D. s. SZABÓ, Z. G.	393
KISS, Á.: Theorie der Lichtabsorption von Komplexverbindungen, I. Symmetrie- und Bindungsfragen der Komplexverbindungen	225
KOLLONITSCH, J. s. HAJÓS, A.	449
KONKOLY THEGE, I.: s. PUNGOR, E.	113
KÖNIG, P. s. CSÜRÖS, Z.	419
KÖRMENDY, K.: Über Reaktionen in Polyaminsynthesen mit Phthaliminoalkylhaloiden, I.	255
KRASZNAI, E. s. GÁL, GY.	171
LAKATOS, B., KIRÁLY, D. and BAYER, J.: New Periodic Functions, III. Mathematical Approximation of the Periodic Functions of the Fields S and P.	125
LAKATOS, B., KIRÁLY, D. and BAYER, J.: New Periodic Functions, IV. The Periodicity of Atomic Heats of the Transition Metals	151
LEMPERT, K. s. LEMPERT—SRÉTER, M.	471
LEMPERT—SRÉTER, M. und LEMPERT, K.: Über die baseninduzierte Spaltung von funktionellen Derivaten des p-Tosylglycins	471
LÉNÁRD, K. s. MAGYAR, GY.	249
MAGYAR, GY., LÉNÁRD, K. und TUZSON, P.: Solanum-Alkaloide, V. Über den Abbau des Solasodins, II.	249
MAROS, L. s. SCHULEK, E.	273, 369
MOLDVAL, Á. S.: Investigation of the Conditions of Formation of Lithium Alumino-silicates	37
NÁRAY-SZABÓ, I.: Über Regelmässigkeiten einiger physikalischen Eigenschaften der Elemente im Periodischen System	81
NYILASI, J.: Über die Rolle der Konfiguration bei der katalytischen Desaminierung des Kupferkomplexes von Alanin	265
PETRÓ, J. s. CSÜRÖS, Z.	289, 309, 419

PUNGOR, E. und KONKOLY THEGE, I.: Verfolgung der Ionenadsorption an einer Silberjodidoberfläche mittels Titration	113
SÁROSI, SZ. s. BOGNÁR, J.	1
SCHAY, G. s. FEJES, P.	377
SCHULEK, E. und BURGER, K.: Beiträge zur Strukturfrage des Tribromphenolbroms.	211
SCHULEK, E. und MAROS, L.: Beiträge zur Analytik und Chemie der Dithionite.....	273
SCHULEK, E. und MAROS, L.: Beiträge zur Analytik der Aldehyde, I. Unmittelbare jodometrische Bestimmung des Formaldehyds und des Acetaldehyds über α -Oxysulfonate (Aldehydbisulfite)	369
SOLYMOSSI, F. s. CSÁNYI, L. J.	69
SURYANARAYANA, C. V. and VENKATESAN, V. K.: Electrical Conductance of Concentrated Solutions of Strong Electrolytes.....	327
SZABÓ, J. und VINKLER, E.: Über die Darstellung von Aryl-benzo-[e]-1:3-thiazinderivaten, III. Beweisführung der Lage der Alkoxygruppe von Aryl-benzo-[e]-1:3-thiazinderivaten durch Synthese	201
SZABÓ, Z. G. and KIRÁLY, D.: A Versatile Torsion Balance for the Chemical Laboratory	393
TETTAMANTI, K. and USKERT, A.: Extraction Methods Using an Immobilized Phase, Part II. A 200-step Countercurrent Distribution Apparatus with an Immobilized Aqueous Phase	353
TUZSON, P. s. BITE, P.	241
TUZSON, P. s. MAGYAR, GY.	249
USKERT, A. s. TETTAMANTI, K.	353
VENKATESAN, V. T. s. SURYANARAYANA, C. V.	327
VINKLER, E. s. SZABÓ, J.	201
WEIN, J.: Anwendung der Reformatzky-Reaktion zur Synthese von Ephedrinbasen..	181
WEIN, J.: Einfluß des Raumbedarfs der acylierten basischen Gruppe auf die $N \rightarrow O$ -Acylwanderungsgeschwindigkeit bei Ephedrin- und ψ -Ephedrinderivaten.....	189

OF THE DATA OF REACTION KINETICS AUTOXIDATION OF IODINE IN SOLUTIONS OF MERCURY(II) SALTS

CONTRIBUTIONS TO THE POTENTIOMETRIC TITRATION OF
ARSENIC AND ANTIMON WITH A STANDARD SOLUTION OF IODATE

J. BOGNÁR and SZ. SÁROSI

(Department for Chemistry No. II, Technical University for the Heavy Industry, Miskolc)

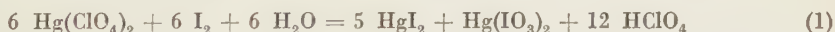
Received April 29, 1956*

Up to the present, the reaction of iodine with mercury salts in an aqueous solution has still not been subjected to a thorough investigation, although some data of literature refer to this reaction.

The interaction of mercury(II) sulphate and iodine was examined by BRÜCKNER [1]. The white substance formed in the presence of more or less water contains, due to autoxidation of iodine, iodate and iodide, this latter being presumably present as a white precipitate of basic mercury iodide-sulphate of a varying composition. On dealing with this reaction, CHATEAU found [2] that, under identical conditions, chlorine and bromine react with mercury(II) sulphate in a different way: in addition to HgCl_2 and HgBr_2 , respectively, also ClOH and BrOH form, respectively, which latter decomposes under liberation of oxygen. Iodine is known to react with HgO in the presence of water, a reaction suitable for the preparation of IOH [3]. Free iodine hydroxide, however, in a strongly alkaline medium immediately decomposes to iodide and iodate, whereas in a slightly alkaline or slightly acidic medium iodine and iodate form [4]:



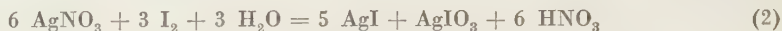
Whilst iodine hydroxide is extremely labile in a sulphuric acid solution, in a hydrochloric acid solution it exists in the form of ICl , a compound of great stability at high concentrations of hydrochloric acid. HOVORKA [5] for solving an analytical problem utilized the behaviour of iodine in a solution of mercury salts. According to him, in a solution of mercuric perchlorate, the autoxidation of iodine is represented by the equation:



* Presented December 13, 1957 by Z. G. SZABÓ.

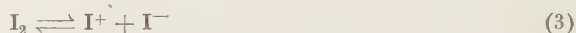
Autoxidation of iodine in a solution of silver salts

Recently BOGNÁR and JELLINEK [6], in connection with an analytical problem, also dealt with the autoxidation of iodine in a silver salt solution. The equation known since long ago with respect to the autoxidation of iodine,

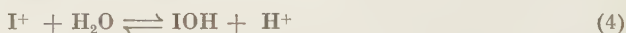


proved to be an overall reaction. Further data were obtained on the mechanism of this reaction's course.

The apolar molecule of iodine turns to a dipole in water as a polar solvent. Thus, iodine presumably dissociates in an aqueous solution according to the equation

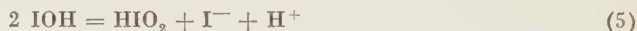


to certain extent [7], although simultaneously the equilibrium



exists as well.

When pouring an iodine solution into excess silver salt, iodine immediately disappears. Namely, in the presence of silver ions, owing to the poor solubility of silver iodide, reactions (3) and (4) shift in the direction of the upper arrow. Reaction kinetical measurements proved that iodine hydroxide converts into iodate at an easily observable rate, according to a bimolecular reaction. Therefore, it must be presumed that iodine hydroxide first at a measurable rate converts into iodous acid:



Then iodous acid quickly reacts further, during formation of iodate according to the equation



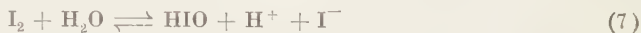
It must be noted, however, that the presumed reaction which determines reaction rates does not indicate the accelerating action of H^+ ions.

Autoxidation of iodine in a solution of mercury(II) salts

When an iodine solution is added to solutions of readily dissociated mercury(II) salts, iodine immediately disappears, just as in the case of silver salt solutions. This is obvious when considering equations (3) and (4), indicating the formation of undissociated mercury(II) iodide. In the case of mercury(II) and, in general, of any metal ions forming precipitates with iodide, this effect

may be considered in the following way. Data in respect to the hydrolysis of iodine originate from BRAY [8].

The reversible process of iodine hydrolysis in water may be described on the basis of equations (3) and (4) as



In the pH region 5–7, *i. e.* in a solution of iodine in pure water or in a slightly acidic medium the equilibrium (7) practically exists, whilst other equilibria of iodine autoxidation of a slower nature may be neglected. The value of the constant of hydrolysis at 25°, calculated from the initial conductivity of the aqueous solution of iodine is

$$k = \frac{[\text{IOH}][\text{H}^+][\text{I}^-]}{[\text{I}_2]} = 6 \cdot 10^{-13}$$

The "pure" solubility of iodine (*i. e.* the measured solubility minus the amount of iodine decomposed by hydrolysis) ranges at the same temperature $1,32 \cdot 10^{-3}$. On neglecting also the equilibrium $\text{I}^- + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{I}_3^-$ in the calculation, the concentration of iodide will be

$$[\text{I}^-] = [\text{IOH}] = [\text{H}^+] = 9,4 \cdot 10^{-6} \text{ mole/liter}$$

Considering the solubility products of poorly soluble metal iodides, the effect of a metal ion on equilibrium (7) can be evaluated on the basis of these data. Namely, the equilibrium is shifted by concentrations of the metal ion in question, at which the equilibrium concentration of iodide attains and, respectively, exceeds the value of the solubility product. Thus *e. g.* it can be calculated from the solubility product $S_{\text{AgI}} = 9,4 \cdot 10^{-17}$ that the equilibrium is already shifted by concentrations of silver ion

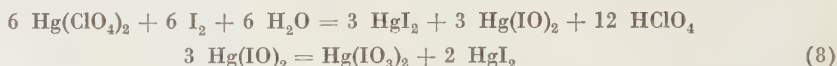
$$[\text{Ag}^+] = \frac{S_{\text{AgI}}}{[\text{I}^-]} = \frac{S_{\text{AgI}}}{\sqrt{k \cdot [\text{I}_2]}} = \frac{9,4 \cdot 10^{-17}}{\sqrt{6 \cdot 10^{-13} \cdot 1,32 \cdot 10^{-3}}} \approx 10^{-11}$$

Similarly, it can be calculated from the data $S_{\text{HgI}_2} = 9,2 \cdot 10^{-15}$ and $S_{\text{PbI}_2} = 1,8 \cdot 10^{-8}$ that the above equilibrium is shifted by mercury(II) ions at a concentration of 10^{-4} whereas lead salts are inefficient.

It can be stated that at a ratio of concentration expressed by the stoichiometric proportions of the HOVORKA equation, iodine can disappear completely only in extremely highly dissociated solutions of mercury(II) (as perchlorate, nitrate). In the case of a solution of mercury(II)sulphate, higher concentrations, and in the case of a solution of mercury(II)chloride, even much higher concentrations of mercury(II) salts are necessary to secure the complete

disappearance of the colour of iodine. This is apparently connected with the poor dissociation of mercuric chloride. It must be noted that mercuric iodide practically can not affect equilibrium (7). It follows, also from the stoichiometric proportions of the HOVORKA equation, that only undissociated mercuric iodide can play a role in the reaction of dissolved mercury salts and iodine, whereas no complexes of HgI_4^{2-} can form.

Accordingly, equation (1) may be decomposed in partial processes, corresponding to the actual steps :



When determining the order of reaction, conversion rates of hypoiodous acid formed on the hydrolysis of iodine in solutions of mercury(II) salts were established by the method applied earlier [6].

The SCHULEK method of phenol differences [9] proved to be an analytical method extremely suitable for studying rates of reaction. Namely, starting from the momentaneous conversion of dissolved iodine under the action of mercury ions, the reaction can be stopped by using phenol at any given time, for phenol rapidly binds iodine hydroxide during formation of stable iodine compounds soluble in water. On adding potassium iodide, mercury is bound as an iodo-mercurate complex, and iodine liberated in amounts equivalent to the quantity of iodate can be titrated by thiosulphate. Now, when iodine is liberated by iodine hydroxide and iodate ions are titrated in another sample, free from phenol, the quantity of iodate and hypoiodous acid can be calculated from the results of both titrations.

Measurements were carried out as follows. 10 ml of a 0,025 *M* ethanolic solution of iodine was pipetted into as much water in a titration flask with ground glass stopper that the total volume was complemented to exactly 200 ml, including the addition of the solution of mercury salt required to decolourise the iodine solution.* The measurement of time starts from the moment of adding the solution of mercury salt. At the required moment 5 ml of a 5% solution of phenol was added, then potassium iodide given to the solution, and, on acidifying by 5 ml of 10% sulphuric acid, the iodine liberated by iodate titrated with a 0,025 *N* solution of sodium thiosulphate in the presence of starch as indicator. At the same time, another sample,

* The concentration of solutions of mercury salts applied ranged 0,05 *N* in the case of nitrate and perchlorate, 0,025 *N* in the case of sulphate and 0,1 *N* in the case of chloride, calculating the equivalent weights of salts with the use of equ. (1). Concentrations of solutions of mercury salts were determined according to VOLHARD with a 0,1 *N* solution of ammonium thiocyanate, applying the acidimetric method in the case of mercuric chloride. Mercury salts of analytical grade were used. The solution of mercuric perchlorate was prepared by dissolving mercuric oxide in a perchloric acid of the water bath and removing excess mercuric oxide by filtering.

free from phenol, with an identical content of mercuric salt, was examined to obtain the volume equivalent to the solutions of iodine and sodium thio-sulphate. During measurements, the temperature of the solutions was kept at constant, within a fluctuation of $0,3^{\circ}\text{C}$.

Data referring to the conversion of iodine hydroxide in the case of mercuric perchlorate are shown in Table I, whereas Fig. 1 indicates the corresponding graphs.

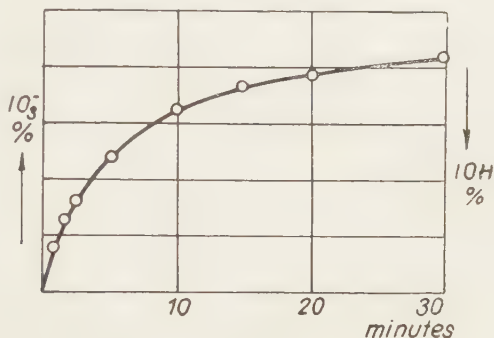


Fig. 1

Table I

Measured : 10 ml of 0,025 *N* ethanolic solution of iodine, equivalent to 10,33 ml of about 0,025 *N* solution of sodium thiosulphate

Time, <i>t</i> , minutes	Consumption of 0,025 <i>N</i> Na ₂ S ₂ O ₃ , by I ₂ equivalent to IO ₃ , <i>t</i> minutes after hydrolysis of I ₂ , ml				Percentage of IOH converted
	1	2	3	mean	
1	1,50	1,50	1,52	1,50	14,5
2	2,65	2,65	2,55	2,61	25,2
3	3,50	3,48	3,48	3,48	33,7
5	4,72	4,80	4,80	4,77	46,2
10	6,35	6,50	6,60	6,48	62,7
15	7,49	7,45	7,46	7,46	72,2
20	8,05	8,00	7,95	8,00	77,4
30	8,67	8,65	8,63	8,65	83,7

Table II shows values of the rate constant, calculated to 1 mole of iodine hydroxide on the basis of data in Table I with the use of the equation

$$t = \frac{1}{k} \frac{[X]}{[\text{IOH}]_0 ([\text{IOH}]_0 - [X])} \quad (9)$$

where $[\text{IOH}]_0$ is the original concentration of iodine hydroxide and $[X]$ the concentration of converted iodine hydroxide. In addition, Table II also con-

tains values of rate constants, calculated from data obtained with mercuric nitrate solutions under otherwise quite identical conditions. The fair accordance of values of constants confirms that the rate of conversion of iodine hydroxide corresponds to the differential equation

$$\frac{dX}{dt} = k([IOH]_0 - [X])^2 \quad (10)$$

i. e. under given conditions the reaction is of second order, just as in solutions of silver salts.

Table II

t minutes	k (14° C)	
	Hg(ClO ₄) ₂	Hg(NO ₃) ₂
1	0,169	0,162
2	0,168	0,168
3	0,169	0,166
5	0,171	0,168
10	0,167	0,164
15	0,171	0,168
20	0,171	0,174
30	0,172	—

Considering the results of kinetical investigations carried out by us, as far as regards to the order of reaction for the conversion of iodine hydroxide, the following statements seem justified.

The constant of reaction of the second order can only be calculated with success when the easily dissociated mercuric salt responsible for the disappearance of iodine (perchlorate, nitrate) has a low concentration (0,001 *N* or below).^{*} At higher concentrations of mercury(II) ions, values of rate constant calculated by formula (8) consecutively decrease. Similarly decreasing values are obtained when using solutions of mercury(II) sulphate and chloride, which, as formerly mentioned, should always be used in concentrations exceeding those of better dissociated perchlorate or nitrate solutions. In these cases the values of rate constants calculated for a trimolecular reaction did not show a satisfactory agreement, either.

Investigations of the effect interfering with the order of reaction are in progress. Presumably, this phenomenon is connected with the dissociation of mercury(II) hypoiodite and with the formation of an autocomplex, respectively, whereas dissociation is suppressed at higher concentrations of mer-

^{*} In the experiment previously cited the concentration of mercuric ions ranged 0,0012 *N*.

cury(II) ions. Rates of reaction being the functions of activities, these functions are known to change considerably, especially in solutions inclined to the formation of complexes. However, there are no data in respect to the dissociation of mercury(II) hypohaloids in literature available to us.

Titrimetric determinations with iodate standard solutions in the presence of mercury(II) salt

The behaviour of iodine in solutions of mercury(II) salts may be utilized in analytical chemistry. In certain cases when the oxidation effect of iodate would otherwise follow the equation

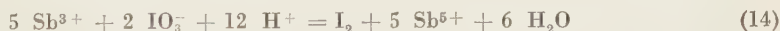
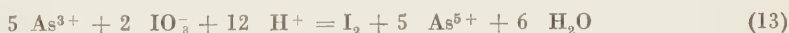


titration can be carried out in the presence of mercury(II) salts up to iodides, due to reduction of iodate:



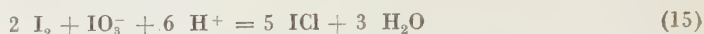
This effect of mercury(II) salts was first utilized by HOVORKA [5] for the indirect determination of hydrazine and semicarbazide, in that these substances were reacted with excess potassium iodate in an acidic solution in the presence of mercuric perchlorate. After being allowed to stand for an adequate period, the excess of iodate was measured by iodimetry. A method on similar principles has also been applied by HOVORKA [10] for the determination of H_3PO_2 and H_3PO_3 .

The role of mercury(II) salts in the titration of arsenic and antimon, respectively, with iodate was thoroughly investigated by FURMAN and SCHOONOVER [11] and MILLER [12]. Namely, in an acidic medium, arsenic and antimon, respectively, are oxidized by iodate according to equations:



In the case of arsenic the solution is to be 0,1–2,0 *N* with respect to hydrochloric acid, and 2,4–3,5 *N* in the case of antimon. However, in the presence of tartrate, acid concentration may range in the latter case below 1 *N*. When working in a medium of sulphuric acid, the determination of arsenic is accurate at an acid concentration of 0,5–8,0 *N*, chlorides should be present only in minute amounts. At concentrations of sulphuric acid below 1 *N* some chloride must, however, be present to accelerate oxidation. Titration of antimon can also be carried out in a medium of sulphuric acid (2,7–6,0 *N*).

When, on attaining the iodine end point, as much concentrated hydrochloric acid is given to the solution as is required to adjust its concentration to 4–6 *N*, titration of arsenic and antimon, respectively, can be conducted up to a second end point, the formation of iodine monochloride:



Both end points of the titration can be observed by potentiometry, using a platinum indicator electrode and reference electrodes of mercury(I) sulphate and mercury(I) chloride, respectively. In the iodine end point the potential jump will be higher when titration is conducted in the presence of an organic solvent, non immiscible with water, which removes iodine. In the case of titrating up to the second end point, it is of advantage to apply carbon tetrachloride which solvent eliminates any losses of iodine since it underlayers the liquid.*

In the presence of a mercury(II) salt, the reduction of iodate follows quite another course



The titration of arsenic should be conducted in a hydrochloric acid solution of 0,5–2,0 *N*, that of antimon at a concentration below 3,5 *N*, in the presence of tartrate when the hydrochloric acid concentration is low. If the concentration of hydrochloric acid is raised to 4–6 *N* after attaining the end point, iodide ions are liberated from mercury iodide, and titration can be conducted till the formation of iodine monochloride, just the same way as in the absence of mercury salts. However, end points of titrations carried out in the presence of mercury salts can be observed not only by potentiometry, but also by shaking out samples with carbon tetrachloride.** It is practical to add 10–25 ml of a saturated solution of mercuric sulphate in 1 *N* hydrochloric acid.

In the presence of a mercury(II) salt, arsenic and antimon can be titrated with an iodine standard solution as well, in an acid solution (with arsenic the solution should be 1,2–3,8 *N* with respect to hydrochloric acid and with antimon 2,0–2,8 *N*). It is well known that in the absence of mercury(II) salts these titrations can only be carried out in a solution buffered by hydrogen carbonates. However, starch cannot be used as an indicator. End points can

* When titrating till the formation of iodine monochloride, end point may be observed according to JAMIESON[13], by shaking with carbon tetrachloride and marking the disappearance of the colour of iodine.

** The colour of iodine appears in the first end point to disappear in the second one.

be observed either by potentiometry or by shaking samples with carbon tetrachloride.

MILLER and FURMAN [14] determined phenylhydrazine and semicarbazide in a hydrochloric acid solution in the presence of mercuric chloride by using a standard iodate solution, following quite similar principles.

The ascorbinometric titration of iodates was carried out by ERDEY, BODOR and B. PAPP [15] in the presence of a mercury salt as well. Although ascorbic acid is capable of reducing iodate to iodide during liberation of iodine, this titration could only be conducted slowly as to avoid overtitration. However, when mercury(II)chloride is present, reduction proceeds unequivocally till the formation of iodides, without any liberation of iodine.

The effect of mercury(II)salts may be interpreted by the shift to the right of equilibria (3) and (7), respectively, due to the decrease of iodide concentration. Conversely, the increase of I^+ -concentration results in a vigorous and quick oxidizing action. (The system IOH/I^- shows a normal potential of 1,00 v. against 0.53 v. of the system $I_2/2 I^-$.)

In the presence of chlorides, the capability of mercury(II) ions to bind iodides is reduced. Therefore, by increasing the concentration of hydrochloric acid, a shift to a direction opposite to that of iodine hydrolysis can be provoked. FURMAN and MILLER are of the opinion [12] that, in consideration of the latter effect, the action of mercury(II)salts in the titration of arsenic and antimon is based, in place of the shift of the mentioned system, rather on an increase of potential of the system iodine-iodide which is due, under given conditions of titration, to the reduced concentration of iodides.

Titration of arsenic and antimon with iodate in the presence of a silver salt (silver chloride)

It was previously pointed out that salts of mercury and silver similarly affect the system iodine-iodide. Thus, the idea arose whether arsenic and antimon, respectively, may be titrated with iodate to iodide in the presence of silver salts, just as in the presence of mercury salts. Although these determinations should be carried out, as a rule, in a hydrochloric acid medium, it was not expected to cause any differences as to whether the titration is conducted in the presence of mercuric chloride poorly dissociated or of silver chloride poorly soluble.

Namely, in the presence of iodide, silver chloride converts into silver iodide. Thus, an increase of the potential of the system iodine-iodide is expected, due to the reduction of the iodide concentration. In a suspension of silver chloride free iodine instantaneously disappears



i. e. silver chloride shifts equilibrium (17) just as dissolved silver salts do. This is obvious, when considering that $S_{\text{AgCl}} = 1,2 \cdot 10^{-10}$ and taking into account the afore-mentioned discussion. A simple calculation proves that silver chloride is also efficient when excess chloride is present (up to concentrations of about 10 *N*).

Experimental data summarized in Tables III and IV confirm that arsenic and antimon can be titrated to iodide degree in the presence of silver chloride as well. Whilst at the titration of arsenic the optimum range of concentration of hydrochloric acid is 0,5–2,0 *N*, it should be between 0,5 and 1,5 *N* when titrating antimon.

In the liquid containing precipitate, end point indication was carried out by potentiometry. A Feussner compensator with a galvanometer equipped with a mirror served as a measuring instrument. Calibration of the compensator was carried out by a Weston normal cell. When titrating arsenic, a smooth platinum wire, whereas at the titration of antimon a smooth gold plate served as indicator electrode, whilst saturated $\text{K}_2\text{SO}_4 | \text{Hg}_2\text{SO}_4$ Hg electrode was used as a reference electrode, connected with the titration cell by means of a potassium sulphate bridge (electrodes of silver chloride or calomel proved unsuitable for this purpose).

Table III

Potentiometric titration of arsenic with iodate in a hydrochloric acid medium in the presence of silver chloride

0,1 <i>N</i> solution of As_2O_3 ml	As present, mg	Initial concentration of HCl, <i>N</i>	Consumption KIO_3 ml	As found, mg	Error, mg
10,01	37,50	0,5	10,02	37,46	−0,04
10,01	37,50	1,0	10,02	37,46	−0,04
10,01	37,50	1,8	10,03	37,50	0,00
10,01	37,50	2,0	10,02	37,46	−0,04
14,89	55,77	0,7	14,90	55,70	−0,07
14,89	55,77	1,5	14,92	55,77	0,00
14,89	55,77	1,2	14,93	55,81	+0,04
19,99	74,87	0,4	20,01	74,80	−0,07
19,99	74,87	0,8	20,04	74,91	+0,04
19,99	74,87	1,3	20,02	74,83	−0,04
19,99	74,87	1,8	20,03	74,87	0,00
19,99	74,87	2,0	20,03	74,87	0,00

Initial volume: 80 to 200 ml.

10–20 ml of 0,1 *N* AgNO_3 was added to each test.

The As_2O_3 solution was exactly 0,1000 *N*, the KIO_3 solution being 0,0998 *N*.

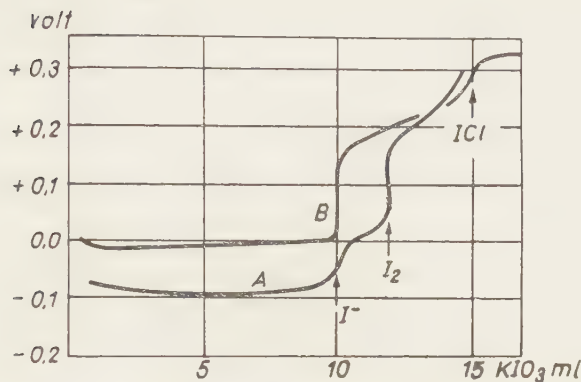


Fig. 2. Titration of 10 ml of 0.1 N As_2O_3 solution with a 0.1 N standard solution of KIO_3 in a medium of 1.0 N HCl .

Curve A: reduction to iodine, curve B: reduction to iodide in the presence of silver chloride
Potential of the platinum electrode, with respect to the reference electrode of saturated mercurous sulphate

The standard solution of iodate was adjusted to As_2O_3 by the JAMIESON method. The 0.1 N solution of As_2O_3 was prepared by the conventional method of weighing the calculated amount of As_2O_3 , dissolving it in sodium hydroxide and neutralizing the solution with hydrochloric acid.

On titrating, 10 to 25 ml of 0.1 N silver nitrate solution was added, under mechanical stirring, to the samples diluted with water and adequately acidified by 6 N hydrochloric acid. To avoid decomposition of silver chloride, the titrating flask was protected against light effects. When arsenic was titrated, the potential of the indicator electrode was at first negative, with respect to that of the reference electrode, turning positive on approaching the end point. The potential jump in the end point ranged to about 0.14 v. in a medium of 1 N hydrochloric acid, on the addition of 0.05 ml of iodate. It is practical to conduct titration in a more dilute solution, to facilitate a favourable colloidal distribution of the silver chloride precipitate. Tartrate does not interfere with the titration of antimon. In this case, the potential jump was about 0.08 v. on addition of 0.05 ml of iodate. During titration the potential of the indicator electrode was throughout positive with respect to the reference electrode.

It was also investigated, as to whether titration conducted to the first end point can be continued till the formation of iodine monochloride as a second end point. The method applied consisted of adding adequate amounts of concentrated hydrochloric acid to samples titrated under the conditions defined in Table III and following the reaction provoked by the standard solution by potentiometry.* The results showed that titration can be carried

* Particular care was taken to use hydrochloric acid of extreme purity in these titrations.

Table IV

Potentiometric titration of antimon with iodate in a hydrochloric acid medium in the presence of silver iodide

Sb present, mg	Initial concentration of HCl, N	Consumption of KIO_3 , ml	Sb found, mg	Error, mg,
48,70*	0,9	7,97	48,52	-0,18
48,70*	0,4	7,98	48,58	-0,12
48,70	1,3	8,01	48,76	+0,06
48,70	1,3	7,99	48,64	-0,06
97,26*	1,0	15,99	97,35	+0,09
97,26*	0,5	15,96	97,16	-0,10
97,26	1,2	15,98	97,28	+0,02
97,26	1,5	16,00	97,40	+0,14

Initial volume 80 to 200 ml.

10–20 ml of 0,1 N AgNO_3 was added to each test.

* Tartrate present.

The KIO_3 solution was 0,1000 N (1/6 M).

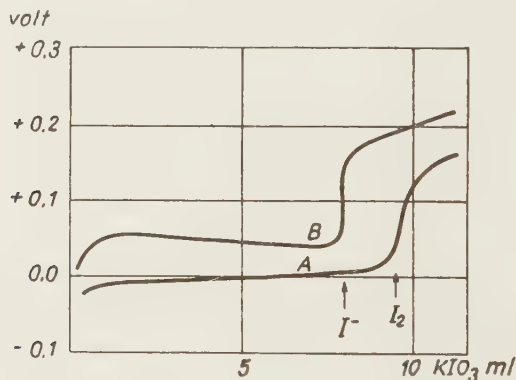


Fig. 3. Titration of 0,0487 g of antimon with a 0,1000 N solution (1/6 M) of KIO_3 . Curve A: reduction to iodine, curve B: reduction to iodide in the presence of silver chloride (1 N HCl)

Potential of the platinum electrode, with respect to the reference electrode of saturated mercurous sulphate

out, however, the end point is observable only within a narrow range of acid concentration (4,5–5,5 N). It is a further disadvantage that titration can only be slowly ended. Negative errors occurred, which scattered within 1,2%. Thus, from an analytical point of view the method proved unsatisfactory, although it is worth mentioning that in the first end point iodide is present as silver iodide, that iodine monochloride forms at further titrating and silver

iodide later converts into silver chloride. The mechanism of the oxidation of silver iodide by iodate to iodine monochloride requires further investigations.

It must be noted, however, in connection with the potentiometric titration of arsenic and antimon with a standard solution of iodate that in practice the mercuric chloride method should be preferred to the silver chloride method, due to its quicker technique.

SUMMARY

1. The hydrolysis equilibrium of iodine



is, in a solution containing mercury(II) salts, immediately shifted in the direction of the upper arrow, due to formation of poorly soluble and, respectively, poorly dissociated mercuric iodide. This effect of mercuric ions is similar to that of silver ions and can be calculated on the basis of the hydrolysis constant of dissolved iodine, further by the solubility products of mercuric and silver iodides, respectively. In solutions of mercuric nitrate and perchlorate, respectively, of low concentration, the formed iodine hydroxide converts, at a measurable rate, to iodate according to a bimolecular reaction, whereas in solutions of mercuric sulphate or chloride, and in more concentrated solutions of mercuric nitrate and perchlorate a factor interfering with the order of reaction is present.

2. In an acidic medium arsenic and antimon react with iodate during liberation of iodine, whilst at titrations conducted in the presence of mercury(II) salts, iodate is reduced to iodide, due to formation of undissociated mercuric iodide (FURMAN, SCHOONOVER and MILLER).

Following a similar principle, the determination of arsenic and antimon with iodate can also be carried out by using a silver salt (chloride). With arsenic the optimum concentration of hydrochloric acid is about 0.5–2.0 N, with antimon, in turn, 0.5–1.5 N. In principle, no difference exists in binding the formed iodide by a poorly dissociated mercuric chloride or by a poorly soluble silver chloride. In the latter case, the technique of titration corresponds to the conventional precipitation titration. End point can be indicated by potentiometry.

LITERATURE

1. K. BRÜCKNER: *Monatsh. Chem.* **27**, 341 (1906).
2. L. CHATEAU: *Bull. soc. chim. France* **4**, 121 (1915).
3. GMELINS *Handbuch* **8**, p. 445.
4. A. SKRABAL, F. BUCHTA: *Chem. Ztg.* **33**, 1184 (1909).
5. V. HOVORKA: *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **3**, 285 (1931).
6. J. BOGNÁR, O. JELLINEK: *Acta Chim. Hung.* **10**, 125 (1956).
7. CH. WINTER: *Z. phys. Chem.* **B3**, 313 (1929).
8. W. C. BRAY: *J. Am. Chem. Soc.* **32**, 937 (1910).
9. E. SCHULEK: *Z. anal. Chem.* **67**, 144 (1925–1926).
10. V. HOVORKA: *Chem. listy* **26**, 19 (1932).
11. C. SCHOONOVER, N. H. FURMAN: *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 3123 (1933).
12. N. H. FURMAN, C. O. MILLER: *J. Chem. Soc.* **59**, 152 (1937).
13. G. S. JAMIESON: *Ind. Eng. Chem.* **10**, 290 (1918).
14. C. O. MILLER, N. H. FURMAN: *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 161 (1937).
15. L. ERDEY, E. BODOR, I. B. PAPP: *Magyar Kémiai Foly.* **57**, 234 (1951).

REAKTIONSKINETISCHE ANGABEN ZUR AUTOXYDATION DES JODS IN QUECKSILBER(II)SALZLÖSUNGEN

Beiträge zur potentiometrischen Titration des Arsens und Antimons mit Kaliumjodat

J. BOGNÁR und Sz. SÁROSI

(Lehrstuhl Nr. II, für Chemie der Technischen Universität für die Schwerindustrie, Miskolc)

Eingegangen am 29. April 1956

Zusammenfassung

1. Es wird das hydrolytische Gleichgewicht des Jods



in Quecksilber(II)salz-Lösungen zufolge der Bindung von J^- als HgJ_2 augenblicklich nach rechts verschoben. Die Wirkung des Quecksilberions entspricht der des Silberions. Das entstandene JOH wird in $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ bzw. $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösungen kleiner Konzentration (0,001 n) mit meßbarer Geschwindigkeit nach bimolekularer Reaktion zu Jodat umgewandelt, dagegen liegt in Lösungen größerer Konzentration bzw. in Lösungen von HgSO_4 oder HgCl_2 ein die Reaktionsordnung störender Umstand vor.

2. Es können As(III)-Salze und Sb(III)-Salze, die Jodat sonst zu Jodstufe reduzieren, in der Gegenwart von $\text{Hg}(\text{II})$ -Salz direkt mit Jodat zur Jodidstufe titriert werden (FURMAN, SCHOONOVER und MILLER).

Es ist möglich auf gleichem Prinzip die Bestimmung des Arsens und Antimons mit Jodat auch mit der Hilfe von Ag-Salz durchzuführen. Die günstigste Salzsäurekonzentration ist etwa 0,5—2n, bei der Titration des Antimons 0,5—1,5n. Es gibt keinen prinzipiellen Unterschied darin, daß das entstandene Jodid durch schlecht dissozierendes HgCl_2 , oder durch schlecht lösliches AgCl gebunden wird. In letzterem Fall entspricht die Titration einer gewöhnlichen Fällungstitration. Der Endpunkt ist potentiometrisch anzuzeigen.

ДАННЫЕ К КИНЕТИКЕ РЕАКЦИИ САМООКИСЛЕНИЯ ИОДА В РАСТВОРАХ СОЛИ РТУТИ(II)

Данные к потенциометрическому титрованию мышьяка и сурьмы титрованным раствором иодата

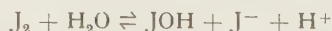
Я. БОГНАР и С. ШАРОШИ

(Химическая кафедра № II Технического Университета тяжелой промышленности, г. Мишкольца.)

Поступило 29 апреля 1956 г.

Резюме

1. Равновесие гидролиза иода



мгновенно сдвигается в направлении верхней стрелки вследствие образования HgJ_2 , плохо растворяющейся, т. е. плохо диссоциирующей в растворе ртутной(II) соли. Это действие иона ртути аналогичное действию иона серебра; данный эффект поддается учету на основании константы гидролиза иода и произведения растворимости HgJ_2 и AgJ . Образовавшаяся JOH в растворе нитрата ртути или перхлората низкой концентрации превращается с измеримой скоростью в иодат согласно bimoleкулярной реакции, а в растворе высшей концентрации, или в растворе сульфата, или же хлорида ртути наблюдается обстоятельство, мешающее порядку реакции.

2. Мышьяк и сурьма в кислом растворе реагируют с иодатом при выделении иода, но в процессе титрования, проведенного в присутствии солей ртути(II), восстановление иодата идет до ступени иодида вследствие образования недиссоциированного HgJ_2 (Фурман, Шуновер и Миллер).

На основании подобного принципа определение мышьяка и сурьмы можно провести и помощью серебряной соли (AgCl); благоприятная концентрация соляной кислоты при титровании равна 0,5–2 н., а в случае сурьмы 0,5–1,5 н. Принципиально безразлично, что образовавшийся иодид связывается плохо-диссоциирующим HgCl_2 , или плохо-растворяющимся AgCl . В последнем случае титрование — что касается его проведения — соответствует обыкновенному осадочному титрованию. Конечная точка титрования определяется потенциометрически.

Dr. János BOGNÁR }
Szilvia SÁROSI } Miskolc, Egyetemváros



MERCURIMETRIC TITRATIONS WITH THE USE OF REDOXY INDICATORS, I.

DETERMINATION OF HALOIDS AND MERCURY(II) IONS

J. BOGNÁR and O. JELLINEK

(Department for Chemistry No. II, Technical University for the Heavy Industry, Miskolc)

Received January 23, 1957*

In the course of investigations carried out in connection with indication by redox adsorption [1, 2, 3] one of us (J. B.) observed a phenomenon which makes the indication of end point possible in mercurimetric titrations on the basis of a new principle. It is known that the mercurimetric method became, in practice, suitable for use only by applying sodium nitroprusside suggested by VOTOČEK and, respectively, diphenyl carbazide or diphenyl carbazone proposed by DUBSKY and TRTILEK as indicators [4]. The new method evolved by us, whilst developing end point indication in mercurimetric titrations, makes the use of a great number of indicators possible as well. The present paper discusses the principle of this indication and the conditions of action of indicators in connection with the determination of haloids.

The method is based on the following fundamental phenomenon. When a solution of potassium iron(II) cyanide is treated with a solution of a highly dissociated mercury(II) salt, mercury(II)iron(III) cyanide forms and the redox potential of the solution rises markedly. Of common cations only zinc and silver ions show similar effects, which are, however, much weaker than those of mercury(II) ions. This effect can be interpreted as follows. Solutions of iron(III) cyanide always contain some iron(II) cyanide as well. When now mercury(II) ions are added to this solution, insoluble mercury(II)iron(II) cyanide forms, reducing to a relatively great extent the concentration of iron(II) cyanide. In this way, the oxidation potential of iron(III) cyanide rises. Already low concentrations of mercury(II) ions are extremely active. Thus, the oxidation potential of a solution of iron(III) cyanide attains that of strong oxidizing agents as permanganate ions or ceric ions. However, the redox potential is unstable, slowly decreasing in time. This can be attributed to the fact that mercury(II)iron(II) cyanide and mercury(II)iron(III)

* Presented December 13, 1957 by Z. G. SZABÓ.

cyanide, respectively, decompose slowly, due to the vigorous deforming (polarizing) action of mercury(II) ions.*

The mentioned effect of mercury(II) ions is responsible for the fact that in the presence of mercury(II) ions iron(III) cyanide is capable of oxidizing indicators of high transition potential as *e.g.* ferroin as well. This effect can be particularly well studied by the KNOP indicators of the triarylmethane type, a number of which will be discussed later from an analytical point of view.

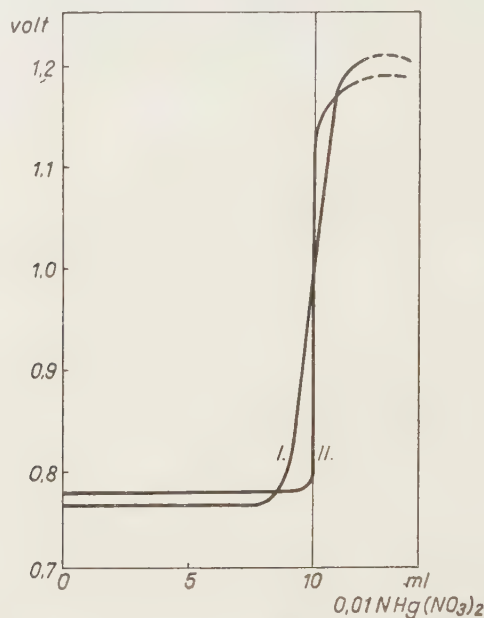


Fig. 1. Potentiometric titration of a 0,01 *N* solution of KCl(I), and KBr(II), respectively, with a 0,01 *N* solution of mercuric nitrate in the presence of iron(III) cyanide 1 ml of 1/30 *M* $K_3[Fe(CN)_6]$, 5 *N* H_2SO_4 ; initial volume 100 ml; saturated calomel electrode

It must be noted that the given interpretation of the action of indicators is only of a qualitative nature since mercury(II)iron(III) cyanide itself is also a poorly soluble compound. Thus, the action of indicators cannot be thermodynamically interpreted as simply as can be described by the potential equation of the system iron(II)iron(III) cyanide $E = e_0 + 0,058 \log [Fe(III)]/[Fe(II)]$. Practically, it is not possible to solve the problem quantitatively in this way since in solutions containing comparable amounts of iron(II) and iron(III)

* Iron(II) and iron(III) cyanide when hot, decompose according to FELD [5], under the action of mercuric chloride, yielding mercuric cyanide:



According to FEIGL and CALDAS [6], mercury(II) ions liberate Fe^{2+} and Fe^{3+} ions, respectively, from iron(II) and iron(III) cyanide, respectively.

cyanide, respectively, decomposition processes take place under the action of solutions of mercury(II) salts, a phenomenon also manifesting itself by the gradually deepening blue colour of the solution (Prussian blue).

The effect in question excellently lends itself to the sensitive indication of end points in mercurimetric titrations. Namely, until the solution to be titrated contains ions forming with mercury(II) ions poorly dissociated compounds (as haloids, cyanide, thiocyanate), mercury(II) ions are unable to affect the iron(III) cyanide present. However, in the presence of excess mercury(II) ions the oxidation potential of iron(III) cyanide rapidly increases, as shown by the colour change of the redox indicator applied. It is to mention here that already minimum amounts of iron(III) cyanide (even one drop of a dilute solution of potassium iron(III) cyanide) are satisfactory for end point indication. Mercury(II)iron(III) cyanide remains in a colloidal form and thus the titration can be carried out in a completely clear solution.

Fig. 1 shows the titration curves established with chloride and bromide, respectively. It can be seen that the oxidation potential of iron(III) cyanide does not practically change during titration. However, when approaching the point of equivalence, the potential rises quickly in the case of bromide and less sharply in the case of chloride.

Substances and solutions required

Recrystallized substances (KCl, KBr, KI) were used throughout for the preparation of standard solutions. The standard solution of 0,1 *N* mercuric nitrate was prepared by dissolving metallic mercury in nitric acid. Titrations were also conducted with solutions of mercuric perchlorate as well. The 0,025 and 0,01 *N* standard solutions were prepared by adequately diluting the 0,1 *N* solutions.

1/30 and 1/50 *M* solution of potassium iron(III) cyanide prepared by dissolving 1,10 and 0,66 g, respectively, of $K_3[Fe(CN)_6]$ in 100 ml of water.

Indicators: 1% solution of diphenylamine in concentrated sulphuric acid; 0,2% solution of diphenylamine sulfoacid; 0,025 molar solution of ferroin.

Triarylmethane redox indicators proved to be particularly suitable for mercurimetric titrations. The following ones were selected from the substances available.

1. Xyleneblue VS, 2. patentblue V, 3. azurblue S, 4. erioglaucin A, 5. p-xylenol sulphophthalein, 6. cyanine B, 7. eriogreen B, 8. Cyanolechtgrün, 9. brillantfirnblau, 10. setopalen concd., 11. setoglaucin O, 12. astrablue G, 13. xylene cyanol FF, 14. formyl violet.

All the indicators were applied in the form of 0,1% solutions.

Patentblue V as a redox indicator was first suggested by JOE and BOYD [7], astrablue G, in turn, by BOGNÁR and NÁDLER [8]. The redox indicator nature of xylenol sulphophthalein was first discovered by BOGNÁR but so far has not been published in literature. The other indicators were suggested for redox titrations by KNOP [9].

Of the indicators examined by us the following ones proved to be unsuitable for our purposes: malachitegreen, brilliantgreen, methylgreen, azur I and II, naphthylgreen, crystal violet, alkaliblue 6 B, p-rosaniline, methyl violet, diphenylamineblue, Victoriablue and Säurehimmelblau.

Throughout the experiments, carefully calibrated instruments were used.

Determination of chloride

Of the mentioned indicators only astrablue G proved suitable under conditions required for the titration of chloride. The colour change of the other triarylmethane indicators, further of diphenylamine and diphenylamine sulpho-

acid occurred prior to the stoichiometric end point and in a rather gradual manner. Ferroin also shows an indistinct colour change.

Table I
Mercurimetric titration of chloride at 20°

Initial volume of test 50 ml, 1 drop of iron(III) cyanide, 0,3 ml of astrablue G; titration with 0,1 N Hg(NO ₃) ₂			Initial volume of test 25 ml, 1 drop of iron(III) cyanide, 0,2 ml of astrablue G; titration with 0,025 N Hg(NO ₃) ₂	
Standard solution used, ml	Correction, ml		Standard solution used, ml	Correction, ml 8 N H ₂ SO ₄
	5 N H ₂ SO ₄	8 N H ₂ SO ₄		
0,02	0,02	0,02	0,10	0,10
0,50	0,05	0,03	1,00	0,10
1,00	0,05	0,03	2,00	0,10
5,00	0,05	0,03	3,00	0,12
10,00	0,06	0,04	5,00	0,14
20,00	0,06	0,04	10,00	0,16

The redox indicator astrablue G (Bayer) is the chlorohydrate of an ethylated and, respectively, oxyethylated triphenylmethane (C₃₃H₄₆N₃O₂Cl). The indicator is blue in a neutral medium, turning greenish yellow in an acidic solution. Its oxidation form shows a characteristic vivid carnation red, its colour change is reversible.

With the use of a 0,1 N solution of mercuric chloride a correction table was prepared for our titrations carried out in a 0,1 N scale (Table I). The correction must be subtracted from the quantity of standard solution used. According to our experiences, it is practical to conduct titration in a solution strongly acidified by a mineral acid as under these conditions the colour change of indicator appears sharpest. The most adequate concentration is 4,0–10,0 N. Within this interval the end point can be observed with an error of only one drop, and the results proved to be reproducible under constant conditions. As regards the manner of titration, it must be noted that the titration should be finished with care since the colour change does not take place immediately, although the indicator sharply indicates the end point proper. In titrations of 0,1 N scale it is advisable to use 1 drop of a 1/30 M solution of iron(III) cyanide or 0,3 ml of a solution of astrablue G. The rise of the concentration of indicators or of iron(III) cyanide unfavourably affects the sharpness of colour change.

The accuracy of the method is shown by the data of Table II, further by comparison of the following values obtained by titrating portions of 0,1 N

KCl and 0,1 *N* HCl solutions with a standard solution of mercuric nitrate of a titer of 1,0080, and by other methods.

Concentration of the solution of potassium chloride 0,1001₄ *N* (on the basis of the amount of KCl weighed), against 0,1002₀ *N* by titration with mercuric nitrate.

Concentration of the solution of HCl by adjusting with KHCO₃ 0,0991₃ *N*, against 0,0993₀ *N* by titration with mercuric nitrate.

As can be seen, the results agree within 0,2%.

Table II

Titration of chloride by a mercuric nitrate solution of a titer of 1,0080

Initial volume 50 ml, 1 drop of 1/30 *M* iron(III) cyanide, 0,3 ml of astrablue G indicator

0,1000 <i>N</i> KCl applied, ml	Concentration of H ₂ SO ₄	Corrected consumption, ml	Deviation %
4,99	5 <i>N</i>	4,99	0,0
4,99	5 <i>N</i>	5,00	+0,2
4,99	9 <i>N</i>	5,00	+0,2
10,05	6 <i>N</i>	10,05	0,0
10,05	8 <i>N</i>	10,06	+0,1
10,05	8 <i>N</i>	10,05	0,0
19,97	6 <i>N</i>	19,95	-0,01
19,97	8 <i>N</i>	19,98	+0,005

From a practical point of view it is important to know the effect of various ions. The following ions did not interfere with end point indication even in greater amounts: Bi, Cd, As³, As⁵, Sb³, Sn⁴, Fe², Mn, Zn, Al, Ca, Sr, Ba, alkali metals, Mg, Ti⁴, Th⁴, U⁶, Te⁴, Se⁴, Be, Mo⁶, W⁶, F, ClO₃, ClO₄, IO₃, IO₄, BO₃ and NO₃. No shifts of end point indication were observed in the presence of the ions mentioned.

Contrary to this, the maximum quantity of copper permitted is only 6,2 mg, whereas cobalt cannot be present in quantities exceeding 300 mg, nickel above 120 mg and chromium(III) above 100 mg/liter for they prevent the colour change of indicators, when titrating 18 mg of chloride in 50 ml volume. In the presence of dichromate ions, the end point cannot be observed, due to the intensive colour of dichromate. Whilst even small quantities of iron(II) salts interfere, this effect can easily be eliminated by oxidation with hydrogen peroxide the excess of which should not necessarily be removed from the solution as it has no interfering effect. Ions of oxidizing effect and of high potential as cerium(IV), permanganate and vanadium(V) should not be present. Bromate and nitrite already in low concentrations inhibit colour

change of indicators although chloride can accurately be determined in the presence of nitrite when this latter is previously decomposed by urea in a sulphuric acid solution and the liquid is allowed to stand for a while. It is of interest to note that chloride can accurately be titrated in the presence of lead and barium ions as well. When the solution is strongly acidified by sulphuric acid, the colour change is more conspicuous in the liquid containing precipitate. The chloride content of a BaCl_2 preparation of Merck pro anal. averaged 29,09% as a mean of three titration values, against the theoretical 29,03%. Although nitrate does not interfere, nitric acid is unsuitable for replacing sulphuric acid when acidifying since the colour change of the indicator is affected by the required high concentrations of nitric acid. The action of indicators was not influenced by great amounts of phosphoric acid.

Accordingly, although to a small extent, the correction values depend on several factors : total volume of solution, concentration of chloride solution, concentration of acid, concentration of indicator. Accurate results can only be obtained when the correction values are actually determined in a way approximately identical with those of the titration proper.

Table III

Titration of chloride with a 0,025 N solution of $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ of titer 0,996

Initial volume 25 ml, 1 drop of a 1/50 M solution of $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 0,2 ml of astrablue G solution

Chloride applied, mg	Titrant, used (after subtracting the correction (value), ml	Chloride found, mg	Deviation, %
3,57	1,01	3,58	+0,3
3,57	1,00	3,55	-0,6
3,57	1,02	3,62	+1,4
7,10	1,99	7,06	-0,6
17,55	4,96	17,59	+0,2
35,63	10,13	35,92	+0,8

Experiments were also carried out to examine as to whether titrations could be conducted on the basis of the new principle of indication with standard solutions of lower concentration. Correction values established for this purposes are also listed in Table I. At titrations carried out in a 0,025 N scale, 1 drop of a 1/50 M solution of $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ and 0,2 ml of a solution of astrablue G indicator were applied to 25 ml initial volume of liquid. To secure an adequate sharpness of colour change, it appeared advisable to carry out titrations within the concentration range 6,0—10,0 N of acid. Under these conditions the action of indicators was perfect, in the end point colour change took place immediately on the addition of one drop of titrant. The results

obtained by us are summarized in Table III. The determinations were conducted with aliquot portions of a stock solution of chloride of accurately known concentration.

Titration of bromide

At the mercurimetric titration of bromide any of the afore-mentioned triarylmethane indicators (1—14] can readily be used. Titration in a 0,1 *N* scale was conducted as follows. On acidifying with sulphuric acid, the solution to be titrated was completed with water to 50 ml, 1 drop of a 1/30 *M* solution of $K_3[Fe(CN)_6]$ and 0,3 ml of a 0,1% solution of indicator added and titrated with a standard solution of mercuric nitrate or perchlorate. Values of indicator correction determined under these conditions are disclosed by Table IV. The concentration of sulphuric acid in the solution to be titrated may range up to 10,0 *N*. with the exception of astrablue G, formyl violet and setoglauclin O,* where the optimum concentration of acid is 4,0—10,0 *N* since acid concentrations below this range are unfavourable from the point of view of colour change. With the other indicators also nitric acid can be used for acidifying, up to a concentration of 1,0 *N*. The colour change of indicators is extremely sharp and conspicuous. The sensitivity of indicators is particularly high at high concentrations of acid.

The titration of bromide is, in general, not effected by ions which do not interfere with the titration of chloride obviously with the exception of

Table IV

Mercurimetric titration of bromide at 15°

Initial volume 50 ml, 1 drop of a 1/30 *M* solution of $K_3[Fe(CN)_6]$ and 0,3 ml of indicator solution

Titrant used, ml	Correction, ml at the use of indicators 1—11 (concentration of H_2SO_4 0,1—10,0 <i>N</i>)	Correction, ml at the use of astrablue G** (concentration of H_2SO_4 4,0—10,0 <i>N</i>)
0,02	0,02	0,02
5,00	—0,06	—0,09
10,00	—0,10	—0,12
15,00	—0,14	—0,16
20,00	—0,18	—0,20
25,00	—0,22	—0,24

* Setoglauclin O is unsuitable for use at the titration of solutions containing chloride above 0,035 *N*.

** In the case of xylene cyanol FF and formyl violet the colour change took place in a sample free of haloids on a titrant consumption of 0,06 ml. Otherwise, their values of correction were, under the given conditions, identical to those of astrablue G.

ions which oxidize bromide). Of copper, nickel, cobalt and chromium, only low concentrations may be present at the titration of bromide.

At the mercurimetric titration of bromide, also diphenylamine, diphenylamine sulphoacid and ferroin can be used as indicators. Their application will be separately discussed.

No difficulties were encountered when titrating bromide with more dilute titrants. Values of correction for titrations in 0,01 *N* scale were established for the indicators xyleneblue VS and patentblue V with the use of a 0,01 *N* solution of mercuric bromide under the following conditions. 25 ml initial volume, 5 *N* H₂SO₄, 1 drop of a 1/50 *M* solution of K₃[Fe(CN)₆], 0,2 ml of a 0,1% indicator solution at 20°. According to our experimental results, at consumptions of titrant of 1,0, 2,0, 3,0, 5,0 and 10,0 ml, the values of corrections to be applied ranged -0,10, -0,11, -0,12, -0,13 and -0,16 ml, respectively.

Analytical results: on titrating solutions containing 1,21, 2,07, 5,93 and 8,03 mg of bromide, the values found were 1,22, 2,08, 5,99 and 8,15 mg, respectively (consumption of a 0,01026 *N* solution of mercuric nitrate being 1,711, 2,660, 7,45 and 10,10 ml, respectively). To confirm the sensitivity of end point indication it may be added that the titration can be carried out also in a 0,005 *N* scale, the colour change of indicator taking place on addition of the last drop of titrant, well reproducible and end points were obtained.

Determination of mercury(II) ions

Although indirect determinations based on back titration of excess haloid can be carried out by using either chloride or bromide, we preferred to use bromide, due to higher sensitivity of indicators. Excess 0,1 *N* solution of potassium bromide was added to a solution containing mercury(II) ions, the volume was completed, on acidifying with sulphuric acid, with water to 50 ml, 1 drop of potassium iron(III) cyanide and of indicator (we choose xyleneblue VS) added and titrated. The equivalent volumes of the solutions of mercuric and potassium bromides were obviously established on considering the values of correction. In three titrations the values 0,468, 0,467 and 0,466% were found for the concentration of mercury(II) ions, against 0,468% by the VOLHARD method.

Also the direct titration of mercury(II) ions with a solution of potassium bromide was attempted. However, the colour change of triphenylmethane indicators was of not adequate sharpness in titrations of 0,1 *N* scale, either.

Determination of iodide

Iodide can be titrated by mercurimetry only in extremely dilute solutions without precipitation of mercuric iodide. It was found practical to adjust the conditions of titration by completing an aliquot portion of a 0,01 *N* solution of potassium iodide, after adequate acidifying, to 50 ml and titrating with a 0,01 *N* standard solution of mercuric nitrate.

Of the tested indicators only diphenylamine sulphoacid proved to be suitable. When 0.2 ml of the 0,2% solution of this indicator and 1 drop of a 1,50 *M* solution of potassium iron(III) cyanide were added to 50 ml of the iodide solution to be titrated, the colour change of indicator took place on the addition of 1 drop of titrant. On titrating in a medium of 1 *N* sulphuric acid, an overconsumption of 0,10, 0,15, 0,20, 0,25, 0,28, 0,30, and 0,32 ml, respectively, of titrant (with respect to the values of potentiometric titrations with the use of a platinum net electrode coated with mercury), when titrating 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 2,0 and 5,0 ml portions of a solution of potassium iodide, respectively.

Investigations on titration of cyanide and thiocyanate will be discussed in Part II of this paper.

SUMMARY

The oxidation potential of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ions is raised to a great extent by already low concentrations of mercury(II) ions. This effect makes the indication of end point in mercurimetric titrations with the use of redox indicators possible by applying a new principle of indication. Triarylmethane indicators proved to be particularly suitable for this purpose. At the titration of chlorides the use of astrablue G is recommended whereas at the titration of bromides the following indicators were found to be equally suitable: xyleneblue VS, patent-blue V, azurblue S, erioglaucin A, p-xyleneol sulphophthalein, cyanine B, eriochrome B, cyanol-ehtgrün, brillantfirnblau, setopalin concd., setoglaucin O, astrablue G, xylene cyanol FF and formyl violet. Already in the presence one drop of a solution of $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ of low concentration, indicators, as a rule, show colour changes exceedingly sharply. Titrations can be carried out in 0,1, 0,025 and 0,01 *N* scale, respectively. The new method has the advantage of being applicable also in extremely acidic solutions as well. Only higher concentrations of copper, cobalt, nickel and chromium interfere with end point indication. When titrating iodides (in 0,01 *N* scale) diphenylamine sulphoacid can be used with success.

LITERATURE

1. J. BOGNÁR, O. JELLINEK : *Acta Chim. Hung.* **10**, 125 (1956).
2. J. BOGNÁR, L. NAGY : *Acta Chim. Hung.* **10**, 259 (1956).
3. J. BOGNÁR, L. NAGY : *Magyar Kém. Foly.* **62**, 217 (1956).
4. I. M. KOLTHOFF, V. A. STENCER : *V. A. II. X.* 331. 1947.
5. W. FELD : *Chem. Zentr.* **1903**, 1105 and 1243.
6. F. FEIGL, A. CALDAS : *Anal. Chim. Acta* **13**, 526 (1955).
7. J. H. JOE, G. B. BOYD : *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **11**, 492 (1939).
8. J. BOGNÁR, ZS. NÁDLER : *Acta Chim. Hung.* **10**, 51 (1956).
9. J. KNOP : *Z. anal. Chem.* **85**, 253 (1931).

MERKURIMETRISCHE TITRATIONEN MIT REDOXY-INDIKATOREN, I.

Bestimmung der Halogene bzw. der Quecksilber(II)-Ionen

J. BOGNÁR und O. JELLINEK

(Lehrstuhl No. II für Chemie der Technischen Universität für die Schwerindustrie, Miskolc)

Eingegangen am 23. Januar 1957

Zusammenfassung

Das Oxydationspotential von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ionen wird schon durch eine niedrige Konzentration von Quecksilber(II)-Ionen wesentlich erhöht. Auf Grund dieser Wirkung wurde eine, auf einem neuen Prinzip beruhende Endpunktsanzeige bei merkurimetrischen Titrationen mit Redoxy-Indikatoren entwickelt. Die Triarylmethan-Indikatoren sind zu diesem Zweck besonders geeignet. Bei der Titration von Chloriden empfehlen Verfasser die Anwendung von Astrablau G, während bei der Titration von Bromiden folgende Indikatoren gleichwertig verwendbar waren: Xylenblau VS, Patentblau V, Azurblau S, Erioglaucin A, p-Xylenolsulfophthalein, Cyanin B, Eriogrün B, Cyanoleichtgrün, Brillantfirnblau, Setopalin konz., Setoglaucin O, Astrablau G, Xylencyanol FF und Formylviolett. In Anwesenheit von schon einem Tropfen einer Kaliumferricyanidlösung niedriger Konzentration zeigten die Indikatoren einen im allgemeinen sehr scharfen Umschlag. Die Titrationen können in 0,1, 0,025 bzw. 0,01 n Maße durchgeführt werden. Es ist ein besonderer Vorteil der neuen Methode, daß diese Endpunktsanzeige auch in stark sauren Lösungen anwendbar ist. Es stören nur Kupfer-, Kobalt, Nickel und Chromionen bei höherer Konzentration. Bei der Titration von Jodiden (in 0,01 n Maß) kann Diphenylaminsulfosäure als Indikator gut angewendet werden.

МЕРКУРИМЕТРИЧЕСКИЕ ТИТРОВАНИЯ С ПОМОЩЬЮ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ИНДИКАТОРОВ, I.

Определение галогенов и иона ртути(II)

Я. БОГНАР и О. ЕЛЛИНЕК

(Кафедра химии № II Технического Университета тяжелой промышленности, г. Мишкольц.)

Поступило 23 января 1957 г.

Резюме

Окислительный потенциал иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ чрезвычайно повышает ион ртути(II) уже даже в небольшой концентрации. Данный эффект позволяет принципиально новое решение определения конечной точки меркуриметрических титрований помощью применения окислительно-восстановительных индикаторов. Для титрования хлорида авторы рекомендуют индикатор астра-синий G. Для титрования бромидов опробовали следующие индикаторы: ксиленовой синий VS, патент-синий V, лазурный синий S, эриоглаucin A, п-ксиленолсульфопфтаlein, цианид B, эриозеленый B, цианоleichtзеленый, бриллиантфирн-блау, сетопалин конц., сетоглаucin O, астра-синий G, ксиленцианол FF и формилфиолетовый. Переход окраски индикаторов вообще очень резкий уже в присутствии одной капли раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ небольшой концентрации. Титрования можно проводить с растворами 0,1, 0,025 и 0,01 нормальности. Преимущество нового метода заключается в том, что данное определение конечной точки титрования можно применять даже в случае крайности кислых растворов. Мешают только Cu, Co, Ni и Cr в повышенной концентрации. Для титрования иодида (0,01 n) хорошо можно применять дифениламинсульфокислоту.

Dr. János BOGNÁR }
Olga JELLINEK } Miskolc, Egyetemváros

MERCURIMETRIC TITRATIONS WITH THE USE OF REDOXY INDICATORS, II.*

DETERMINATION OF THIOCYANATE, CYANIDE AND MERCURY(II) IONS

J. BOGNÁR

(Department Nr. II for Chemistry, Technical University for the Heavy Industry, Miskolc)

Received April 5, 1957**

The oxidation potential of iron(III) cyanide ions appreciably increases under the effect of well dissociated salts of mercury(II). Redoxy indicators of a high turnover potential, otherwise not affected by iron(III) cyanide ions, show their oxidation colour in the simultaneous presence of mercury(II) ions. As this effect already manifests itself in the presence of minute amounts of mercury(II) and iron(III) cyanide ions, respectively, the reaction can be utilized for a convenient end point indication in mercurimetric titrations. Namely, when halogens, thiocyanates or cyanides are titrated by mercurimetry in the presence of some iron(III) cyanide and an adequate redoxy indicator, the "reduced" colour of the indicator will appear until mercury(II) ions are bound by the poorly dissociated complex formed during the course of titration. In the end point, however, the indicator is oxidized by the excess development of mercury(II) ions. The required concentration of iron(III) cyanide is low. Thus, titration can be conducted in a completely homogeneous solution (applying 1 drop of a dilute solution of iron(III) cyanide). Triarylmethane indicators suggested by KNOP [1] for use in cerimetry and permanganometry, respectively, excellently lend themselves for the purposes of titrations of the mentioned type.

Investigations carried out in connection with the titration of haloids were summarized in Part I of the present communication [2]. It is of particular advantage that the mercurimetric titration of haloids with the use of triarylmethane indicators can also be carried out in highly acidic (H_2SO_4) solutions, and further, that the indication works excellently in the presence of alien salts as well.

The present paper discloses results of investigations for the determination of thiocyanates and cyanides, respectively, with the use of triarylmethane indicators. Namely, indicators of this type show a rather similar behaviour, and thus it appeared practical to discuss them separately. A future communication will be devoted to the use of ferroin and diphenylamine as indicators.

* Part I: This Journal 17, 17 (1958)

** Presented December 13, 1957 by Z. G. SZABÓ.

Determination of thiocyanate ions

Solutions used at the investigations :

1/30 and 1/50 *M* solutions of $K_3[Fe(CN)_6]$ prepared by dissolving 1,10 and 0,66 g of the salt in 100 ml of water. An accurately adjusted 0,1 *N* standard solution of mercuric nitrate prepared from metallic mercury with nitric acid. More dilute solutions were prepared from this one by adequate dilution.

Following indicators proved suitable for the titration of thiocyanate ions :*

1. Xyleneblue VS (+0,79 v.), 2. patentblue V (+0,77 v.), 3. azurblue S (+0,77), 4. erioglaucin A (+0,75 v.), 5. p-xyenol sulphophthalein (?), 6. cyanine B (+0,77 v.), 7. eriogreen B (+0,76 v.), 8. Cyanolechtgrün (+0,79 v.), 9. Brillantfirnblau (+0,77 v.), 10. setopalin concd. (+0,82 v.), 11. setoglaucin O (+0,76 v.), 12. astrablue G (+0,72 v.), 13. xylene cyanol FF (+0,75 v.) and 14. formyl violet (?).

Throughout the experiments 0,1% solutions were used for indicators.

The indicators malachitegreen, brillantgreen, methylgreen, azur I and II, naphthylgreen, crystal violet, alkaliblu 6B, p-roaniline, methyl violet, diphenylamineblue, Victoriablue and Säurehimmelblau proved to be unsuitable for titrations of rhodanides.

On establishing the errors of titration, data of potentiometric titrations were considered as standard values. According to the investigations of KOLTHOFF and VERZIJL[3], the titration of thiocyanate ions by potentiometry can

Table I

Titration of a solution of KSCN with 0,1 N Hg(NO₃)₂ at 20°

Initial volume 100 ml ; 5 *N* H₂SO₄ ; indicator 1 drop of a 1/30 *M* solution of $K_3[Fe(CN)_6]$ and 0,3 ml of a 0,1% solution of xyleneblue VS

	Volume of 0,1 N Hg(NO ₃) ₂ used, ml				
	1,04	5,04	10,06	20,2	25,01
	1,05	5,05	10,06	20,02	25,04
	1,04	5,05	10,05	20,04	24,03
	1,04	5,05	10,06	20,04	25,05
	1,04	5,06	10,07	20,03	25,05
	1,04	5,05	10,06	20,02	25,05
Mean value (I)	1,04	5,05	10,06	20,03	25,04
End point by potentiometry (II)** ...	0,99	5,00	10,01	19,98	24,99
Difference between I and II	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05

* Values of potential turnover referred to saturated calomel electrode are given in parentheses.

** Values of potentiometric end point represent mean data of 6 duplicate titrations.

be carried out with great accuracy, applying mercuric nitrate or perchlorate as titrant and using a platinum net coated with mercury as indicator electrode. To eliminate calibration errors, titrations by potentiometry and with the use of indicators, respectively, were carried out with solutions of identical composition, initial volumes and instruments for measuring volumes, as shown on the data of Table I. It can be seen that at titrations conducted in a 0,1 *N* scale, 0,05 ml should be subtracted from the volume of titrant used, as a correction (under given test conditions free from thiocyanate consuming 0,02 ml of titrant).

The concentration of acid (H_2SO_4) in the solution may be of any value up to 12 *N*. However, at a low concentration of acid ($<4N$) titration should be conducted with caution when approaching the end point, as the colour change does not immediately take place. In this case the amount of iron(III) cyanide added to the test should be increased by 3–2 drops. Namely, by raising the concentration of iron(III) cyanide, similarly to the effect of an increased acid concentration, the indicating process is facilitated. Since end point is not affected by raising the concentrations of iron(III) cyanide and of dye, respectively, to multiples of the given values, the conditions listed in Table I must not be, in this respect accurately maintained.

The present investigations also include studies as to whether the more important ions affect end point indication. It was found that cadmium, iron(III), zinc, manganese(II), aluminium, calcium and alkali ions, even in higher concentrations, do not interfere with end points. It is of interest to mention here that actually a double indication exists at the titration of rhodanide ions in the presence of iron(III) ions with redox indication of end point. On approaching end point, the red colour of the solution begins to fade, due to the formation of mercuric thiocyanate complex, and then rapidly disappears. Thereafter immediately follows the indication of the redox indicator. This latter is extremely sharp, whilst the VOLHARD indication is more or less indistinct.

Whereas the presence of cobalt and nickel ions, respectively, do not interfere with the titration up to concentrations of 450 and 300 mg/liter, respectively, even small amounts of copper are detrimental. Nitrate does not interfere when not exceeding 0,5 *N* (KNO_3). Still it is not advisable to acidify solutions by nitric acid as it may inhibit the action of indicators in extremely low concentrations, due to its content of nitric oxide.

From the point of view of titration errors, all the listed indicators, with the exception of xylene cyanol FF, Cyanolechtgrün, setoglaurin O and astrablue G, behave just in the same way as xyleneblue does.

The mercurimetric titration of thiocyanates can be carried out in a 0,01 *N* scale, provided the initial volume of solution does not exceed 25 ml. However, with respect to the optimum concentration of indicator, it seemed more practical to titrate a volume of 50 ml with a standard solution of 0,02 *N*. In this way,

the indicator operates quite well, the colour change taking place on the addition of one drop of the titrant. Any further dilution of the solution to be titrated reduces the sensitivity of the indicator. When determining the values of indicator correction, the data of potentiometric titrations served as reference values, just as in the case of titrations carried out on a 0,1 *N* scale.

According to the data of Table II, on considering also the titration results of tests free from thiocyanate, the following corrections were obtained :

Volume of titrant used, ml	0,06	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0
Value of indicator correction, ml	0,06	0,06	0,08	0,08	0,08	0,08

Table II

*Titration of a solution of KSCN with a 0,02 *N* solution of Hg(NO₃)₂ at 20°*

Initial volume 50 ml ; 5 *N* H₂SO₄ ; indicator 1 drop of a 1/50 *M* solution of K₃[Fe(CN)₆] + 0,2 ml of a 0,1% solution of xyleneblue VS

Volume of 0,02 <i>N</i> Hg(NO ₃) ₂ used, ml		Difference, ml
with redox indication	by potentiometric end point indication*	
0,562	0,500	0,062
1,081	1,002	0,079
2,086	2,005	0,081
5,09	5,01	0,08
10,09	10,01	0,08

* All data are mean values of 8 duplicate titrations.

Fig. 1 shows the titration curves on the basis of the plotted data of potentiometric titrations. Curve I discloses the changes in the potentials of platinum electrode coated by mercury, against the saturated calomel electrode, at titrations carried out in a neutral medium on a 0,02 *N* scale. On establishing curve II, titration tests were conducted in a medium of 5 *N* sulphuric acid, using a smooth platinum indicator electrode, and adding three drops of a 1/50 *M* solution of potassium iron(III) cyanide to the solution. Accordingly, the oxidation potential of iron(III) cyanide rapidly jumps in the point of equivalence over the turnover potential of the triarylmethane indicators.

Determination of mercury(II) ions

Although the indicators discussed act reversibly, the colour changes are less sharp at reversed titrations, *i. e.* when mercury(II) ions are titrated with standard solutions of thiocyanate. Thus, it is advisable to prefer the titration

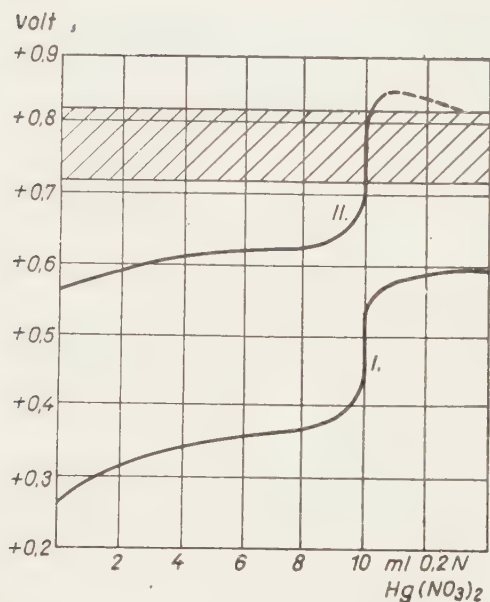


Fig. 1. Potentiometric titration of a solution of potassium thiocyanate with a 0.02 *N* solution of mercuric nitrate
Initial volume 50 ml; curve I: indicator electrode platinum coated with mercury, curve II: indicator electrode iron(III) cyanide. (Dotted line marks uncertain potentials. The shadowed area includes the turnover values of all the triarylmethane indicators)

of thiocyanate with a standard solution of mercury(II) salts. When determining mercury(II) ions, this means that an indirect method is to be used, in that excess thiocyanate should be added to the test solution containing mercury(II) ions and the excess back titrated. The use of indicator corrections can be eliminated by separately titrating, under identical conditions, a portion of standard thiocyanate solution equal to the applied excess. The results obtained are disclosed by Table III.

Table III

Mercury applied, g	Mercury found, g			
	by direct titration with KSCN, according to VOLHARD	Δ , %	indirectly, by mercurimetry; redoxo end point; xylene- blue VS; initial volume 100 ml; 5 <i>N</i> H ₂ SO ₄	Δ , %
0,0496	0,0496	0,0	0,0496	-0,2
0,1008	0,1009	+0,1	0,1010	+0,2
0,1027	0,1029	0,0	0,1029	+0,2
0,1997	0,1994	0,0	0,1994	-0,15
0,1485	0,1484	-0,06	0,1483	-0,14

An attempt was also made to determine silver ions by the indirect method afore-mentioned as the redox indication of end point operates well, in this case. However, in general, the results ranged, by 1% lower than the actual values.

Determination of cyanide ions

According to expectations, the informative tests proved that cyanide ions, can be as well titrated on the basis of the new principle of redox indication. Indicators listed for the determination of thiocyanate ions, except formyl violet, can all be suitably used at the titration of cyanide ions as well. For the sake of simplicity, in the following, only one selected indicator will be here discussed in detail. It must be noted, however, that indicators of the triaryl-methane group all behave similarly.

Studying the accuracy of end point indication, redox end points were compared with data obtained by the DENIGÈS—LIEBIG method.* Accurately measured samples of identical cyanide content were titrated with standard solutions of identical concentration, by both methods. Conditions of these titrations were as follows.

1. On completing the solution containing cyanide ions to 100 ml, 1 drop of a 1/30 *M* solution of $K_3[Fe(CN)_6]$ and 0,3 ml of a 0,1% solution of eriochrome B indicator were added, and the liquid was titrated as quickly as possible to colour change blue-fire red with a 0,1000 *N* solution of mercuric nitrate.**

2. At the determinations by the DENIGÈS—LIEBIG method, the samples contained 0,2 g of potassium iodide and 5 ml of 6 *N* ammonia, the initial volume similarly being 100 ml.

On comparing end points in this way, systematic errors could be adequately eliminated. Table IV shows the results obtained.

The colour change of indicator takes place extremely sharply. If the former colour would reappear, the flame-red oxidation colour already remains stable in the actual end point on the addition of the further drop of titrant. The colour of the precisely titrated solutions again turns blue after standing for about half a minute.

It can be seen from the data of Table IV that end points obtained by the two methods mentioned precisely correspond to each other in proportion to the equivalent weights. This means that under given conditions titrations can be carried out as well, with the use of redox indication without any corrections. The concentration of iron (III) cyanide can be raised to the multiple of the given

* At the potentiometric titration of cyanide ions, results obtained with the use of a platinum electrode coated by mercury proved to be unsatisfactory, due to the volatility of HCN.

** The precisely adjusted acidic standard solution prepared from metallic mercury was neutralized, as far as possible, prior to making up the volume.

Table IV

KCN solution, measured, ml	Content of cyanide, mg	Volume of 0,1000 N $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ solution used at redox indica- tion (erigreen B)	Volume of 0,1000 N $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ solution used at the DENIGES— LIEBIG method
1,00	2,625	1,010	0,505
2,00	5,25	2,015	1,010
5,01	13,15	5,05	2,52
10,01	26,28	10,10	5,05
15,02	39,43	15,18	7,58
20,00	52,50	20,18	10,10
24,98	65,57	25,18	12,60

amount without at all affecting end points. On doubling the concentration of the dye, the volume of titrant used increased by 0,1–0,2%, depending on the quantity measured. The error of titrations ranged 0,2%.

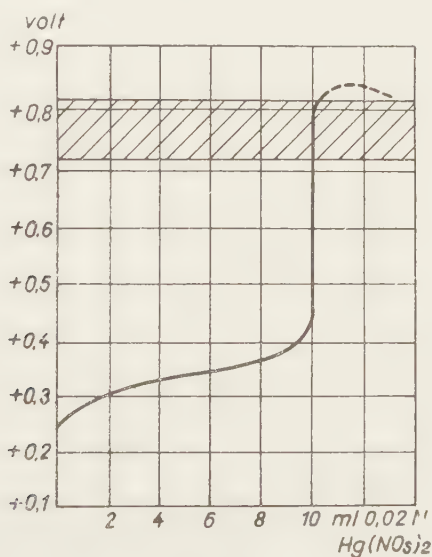


Fig. 2. Potentiometric titration of 50 ml of a 0,004 N solution of KCN with 0,02 N standard solution of $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, using an iron(III) cyanide indicator electrode; 1 drop of a 1/50 M solution of $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ present

The titrations can also be conducted with diluted standard solutions. The colour change of indicator took place quite sharply, on addition of one drop of titrant, in an easily reproducible way, when 50 ml of initial volume was titrated with a 0,02 N standard solution in the presence of 1 drop of a 1/50 M solution of iron(III) cyanide and 0,2 ml of a 0,1% solution of erigreen B indi-

cator. The titration curve of a potentiometric titration conducted in this scale, using iron(III) cyanide indicator electrode is disclosed by Fig. 2.

No investigations were carried out in connection with the error of this titration.

SUMMARY

A new principle of indication has been evolved by the author for mercurimetric titrations. This principle is based on the fact that the oxidation potential of iron(III) cyanide increases in the end point of titrations of haloids, thiocyanates and cyanides, respectively, to such an extent that redox indicators of high turnover potentials can be applied.

The results of the investigations carried out by the author in connection with the titration of thiocyanates and cyanides, respectively, applying triarylmethane indicators, are summarized. Titrations of this type can be conducted in 0.02 *N* scale as well. Thiocyanates are also measurable in strongly acidic (H_2SO_4) solutions and this can be utilized for the indirect determination of mercury(II) ions.

LITERATURE

1. J. KNOP: *Z. anal. Chem.* **85**, 253 (1931).
2. J. BOGNÁR, O. JELLINEK: *Magyar Kém. Foly.* **63**, 309 (1957); *Acta Chim. Hung.* **17**, 17 (1958).
3. I. M. KOLTHOFF, N. H. FURMAN: *Potentiometric Titrations*, 2nd ed. 1949. p. 181.

MERKURIMETRISCHE TITRATIONEN MIT REDOXY-INDIKATOREN, II.

Bestimmung der Rhodanid-, Cyanid- bzw. Quecksilber(II)-Ionen

J. BOGNÁR

(Lehrstuhl No. II für Chemie der Technischen Universität für die Schwerindustrie, Miskolc)

Eingegangen am 5. April 1957

Zusammenfassung

Es wurde vom Verfasser eine, auf einem bisher noch nicht angewandten Prinzip beruhende, Indikationsmethode in die Merkurimetrie eingeführt. Das Verfahren gründet sich auf die Beobachtung, daß sich das Oxydationspotential des Eisen(III)cyanids im Endpunkt bei den Titrationen von Halogenen, Rhodaniden bzw. Cyaniden auf Einwirkung des Überschusses an Quecksilber(II)-Ionen derart erhöht, daß man Redoxindikatoren von einem hohen Umschlagspotential verwenden kann.

Es werden die, im Zusammenhang mit den Titrationen von Rhodaniden bzw. Cyaniden vom Verfasser durchgeführten Untersuchungen über die Anwendbarkeit von Triarylmethan-Indikatoren zusammengefaßt. Die Titrationen können auch in einem 0,02 *n* Maß durchgeführt werden. Rhodanid läßt sich in stark sauren Lösungen noch gut bestimmt und bei der indirekten Messung der Quecksilber(II)-Ionen verwenden.

МЕРКУРИМЕТРИЧЕСКИЕ ТИТРОВАНИЯ С ПОМОЩЬЮ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ИНДИКАТОРОВ, II.

Определение ионов роданида, цианида и ртути(II)

Я. БОГНАР

(Кафедра химии № II Технического Университета тяжелой промышленности, г. Мишкольц.)

Поступило 5 апреля 1957 г.

Резюме

Автор ввел новый индикаторный принцип для меркуриметрических титрований. Данный принцип основывается на том, что в конечной точке титрования галогенов роданида или цианида под влиянием избытка ионов ртути(II) окислительный потенциал феррицианида настолько возрастает, что дает возможность применять окислительно-восстановительные индикаторы с высоким потенциалом перехода.

В работе суммированы исследования в связи с титрованием роданида и цианида, проведенные с помощью триарилметановых индикаторов. Титрование можно провести и в размере 0,02 нормальности; роданид определим даже в сверхкислотном (H_2SO_4) растворе. Данный метод может быть использован также и для косвенного измерения иона ртути(II).

Dr. János Bognár, Miskolc, Egyetemváros



INVESTIGATION OF THE CONDITIONS OF FORMATION OF LITHIUM ALUMINOSILICATES*

Á. S. MOLDVAI

(*Department of Electrochemistry, Technical University, Budapest*)

Received May 9, 1957**

The use of lithium compounds has been reported from many branches of the silicate industries [2—9].

Ceramics of special properties such as negative thermal expansion or resistance to wide fluctuations of temperature can be produced from lithium aluminosilicates [1].

The present experiments were undertaken to produce ceramics belonging to the ternary system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. By combining various amounts of lithium carbonate R. G., alumina and silica,*** a series of compositions was made and methods were developed for the preparation and heat treatment of mixtures of this type. Differences between the adequate firing temperatures and the melting temperatures, respectively, were mostly extremely small (about 5°C), due to the presence of alkali in the mass.

The work reported also included the determination of the chemical composition, physical properties of technological importance (shrinkage on firing, thermal expansion) and electrical data (dielectric constant, dielectric loss factor etc.) of the baked samples [10].

The present paper deals with investigations on the structural changes of lithium aluminosilicate compositions.

Many of the ceramical firing processes may be considered as solid-phase reactions taking place between the components of the composition [11—14].

The structural changes of substances are followed by tests carried out continuously or at intervals.

The reactions taking place during manufacture can be followed by thermal analysis. The progress of processes in time, the changes in heat content and weight connected with structural changes of the raw materials [15] can be established by thermograms.

* This paper is part of the author's work presented for acquiring the title of a candidate.

** Presented October 4, 1957 by J. PROSZT.

*** Composition of alumina: Al_2O_3 99,70%; SiO_2 0,09%; CaO traces; MgO traces; loss on ignition 0,35%. Composition of silica: SiO_2 99,86%; R_2O_3 0,09%; CaO 0,07%; MgO 0,03%; loss on ignition 0,08%.

Transformations, particularly those of polymorphous modifications, can be checked periodically by establishing the X-ray diffraction pattern of samples quenched while raising the heating temperature. Compounds participating in the ternary system examined were polymorphous substances.

X-ray investigations

a) Composition of samples

Samples were chosen from the field of negative linear thermal expansion described by SMOKE [16, 17] and from the adjacent region of the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. The chemical composition of the raw mixtures and baked samples and the ceramically adequate firing temperature of bodies (cylindrical discs 20 mm in diameter and 2—3 mm thick) are shown in Table I.

Table I
Composition of mixtures prepared for the experiments

Sample	Oxides applied, per cent			Oxides, found in the baked samples, per cent			Baking temperature of the bodies °C
	Li_2O	Al_2O_3	SiO_2	Li_2O	Al_2O_3	SiO_2	
L1	10,0	35,0	55,0	9,0	35,4	55,6	1350
L2	10,0	40,0	50,0	8,8	40,5	50,7	1330
L3	15,0	15,0	70,0	12,7	15,4	71,9	970
L4	2,5	32,5	65,0	2,1	32,6	65,3	1330
L5	12,5	12,5	75,0	10,6	12,8	76,6	1010
L6	17,5	32,5	50,0	14,9	33,5	51,6	1100
L7	7,5	22,5	70,0	6,7	22,7	70,6	1320
L8	10,0	30,0	60,0	10,0	30,0	60,0	1340
L9	5,0	15,0	80,0	5,0	15,0	80,0	1255
L10	10,0	25,0	65,0	9,3	25,2	65,5	1280
L11	5,0	30,0	65,0	4,9	30,0	65,1	1350
L12	15,0	30,0	55,0	11,0	31,4	57,6	1280
L13	12,5	32,5	55,0	9,8	33,5	56,7	1340
L14	7,5	37,5	55,0	4,3	38,6	57,1	1330
L15	7,5	32,5	60,0	5,7	33,1	61,2	1330
L16	7,5	17,5	75,0	6,3	17,7	76,0	1220
L17	12,5	22,5	65,0	10,2	23,6	66,7	1200
L18	7,5	27,5	65,0	6,1	27,9	66,0	1350
L19	17,5	17,5	65,0	17,1	17,6	65,3	1000
L20	15,0	20,0	65,0	12,5	20,6	66,9	1040
Mixture E ..	11,9	40,5	47,6	10,2	41,3	48,5	1340
Mixture S ...	8,1	27,5	64,4	5,9	28,2	65,9	1340

b) Method of investigations

Diffraction patterns were taken by the DEBYE—SCHERRER powder method in three hours using a Cu anticathode and a Ni filter. The diameter of the camera was 57.4 mm. On plotting the calculated d_{hkl} -values of the samples, the values of intensity were assorted into seven groups and indicated by lines of various length (Table II).

Table II
Categories of intensity

Mark	Interpretation	Height, mm (intensity)
hh	very faint.....	2
h	faint	4
kh	moderate faint	6
k	moderate	8
ke	moderate intense	10
e	intense	12
ee	very intense.....	15

Tables III, IV and V disclose the d_{hkl} -values of the X-ray diagrams of the raw materials in kX-units compared with the data of literature. The powder diagrams of the raw materials are shown in Figs. 1—3. The d_{hkl} -

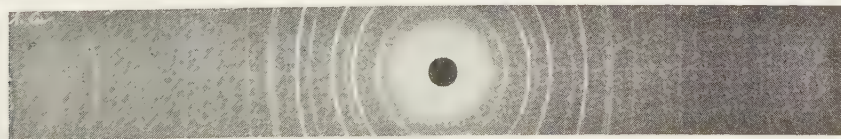


Fig. 1. Diffraction pattern of Al_2O_3

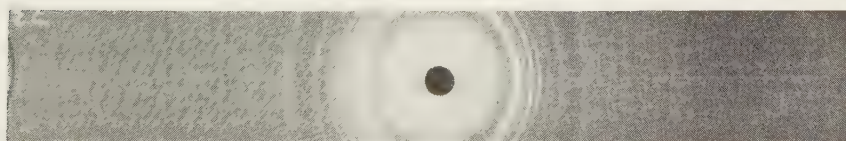


Fig. 2. Diffraction pattern of SiO_2

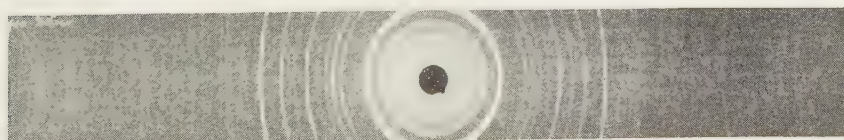


Fig. 3. Diffraction pattern of Li_2CO_3

Table III

d kX values of α -alumina

Literature data [18]		Own measurements		
Int.	d_{hkl} kX	d_{hkl} kX	Intensity	Radius, mm
8	3,47	3,497	10	12,9
9	2,55	2,843	2	15,8
8	2,375	2,562	12	17,6
1	2,160	2,383	6	18,9
10	2,083	2,088	15	21,8
1	1,96	1,740	6	26,2
8	1,736	1,603	12	28,8
10	1,598	1,513	2	30,4
2	1,545	1,407	8	33,0
4	1,508	1,373	8	34,0
7	1,401	1,272	2	37,2
10	1,371	1,237	8	38,5
1	1,33	1,189	4	40,5
1	1,271	1,148	2	42,1
5	1,237	1,125	2	43,2
5	1,232	1,099	2	44,8
4	1,187	1,079	4	45,6
1	1,158	1,043	6	48,0
4	1,145	1,017	2	49,6
3	1,124	0,998	6	50,6
3	1,122	0,934	4	55,5
4	1,097			
1	1,080			
4	1,076			
6	1,041			
2	1,016			
6	0,998			

Table IV

d kX values of quartz

Literature data [18]		Own measurements		
Int.	d_{hkl} kX	d_{hkl} kX	Intensity	Radius, mm
7	4,21	4,253	12	10,6
10	3,35	3,688	2	12,1
3	2,45	3,347	15	13,5
3	2,285	2,462	8	18,3
1	2,235	2,267	8	19,9
3	2,129	2,109	6	21,5
2	1,981	1,971	6	23,1
8	1,814	1,815	12	25,1
3	1,665	1,666	8	27,6
6	1,539	1,541	10	30,0
1	1,447	1,449	4	32,1
1	1,412	1,420	2	33,0
7	1,376	1,374	12	34,1
2	1,284	1,287	4	36,9
2	1,253	1,254	4	38,0
1	1,225	1,225	2	39,0
2	1,196	1,200	6	40,0
2	1,178	1,178	6	40,8
2	1,150	1,153	4	42,0
2	1,078	1,081	6	45,5
1	1,044	1,064	2	46,5
1	1,011	1,047	4	47,4
0,5	0,961	1,034	4	48,2
0,5	0,916	1,015	2	49,5
0,5	0,897	0,989	2	51,3
0,5	0,818	0,976	2	52,2
		0,960	2	53,5

values of ternary compounds, expected to occur in the ceramic bodies of the ternary system lithium aluminosilicate, taken from the literature, are summarized in Tables VI and VII. About 100 powder patterns were taken for the purposes of these investigations.*

* Thanks are expressed to Mr. ELEK VÁCÓ (Research Institute for Heavy Chemical Industries, Veszprém) for preparing the powder diagrams.

Table V
d kX values of lithium carbonate

Literature data [25] d_{hkl} kX	Own measurements		
	d_{hkl} kX	Intensity	Radius, mm
4.16	4.162	10	10,7
3.80	3.774	6	11,9
3.02	3.048	4	14,6
2.91	2.929	12	15,2
2.80	2.810	15	15,8
2.62	2.632	10	17,0
2.47	2.491	6	18,0
2.42	2.427	10	18,5
2.26	2.268	8	20,0
2.07	2.077	4	21,7
1.86	2.013	2	22,5
1.81	1.864	8	24,6
1.61	1.817	2	25,0
1.59	1.617	4	27,8
1.57	1.597	4	28,2
1.54	1.545	4	30,0
1.51	1.510	4	30,8
1.460	1.462	4	32,0
1.422	1.425	4	33,0
1.389	1.393	4	33,5
1.350	1.316	2	34,2
1.311	1.311	2	35,8
1.280	1.280	4	37,0
	1.262	2	37,8
	1.173	2	41,5
	1.126	4	43,1
	1.067	4	46,5
	1.011	4	49,8
	0,983	4	51,8

Table VI
d kX values [19] of

α -eucryptite		β -eucryptite	
d_{hkl} kX	Intensity	d_{hkl} kX	Intensity
6,71	2	4,55	2
4,177	1	3,92	1
3,937	10	3,53	10
3,363	9	2,627	1
3,140	1	2,373	0,5
3,036	1	2,275	1
2,736	9	2,110	1
2,541	9	1,914	6
2,370	6	1,760	0,5
2,240	5	1,728	0,25
2,138	0,5	1,644	5
2,071	0,5	1,515	1
1,938	3	1,460	3,5
1,868	4	1,443	5
1,794	7	1,334	2
1,661	2	1,311	3
1,628	3	1,261	2
1,542	2	1,232	4
1,518	1	1,229	
1,496	3		
1,464	1		
1,370	9		
1,345	0,5		
1,318	3		
1,292	4		
1,229	1		
1,169	2		
1,147	1		
1,121	1		
1,107	0,5		
1,075	2		
1,049	1		
1,024	0,5		
1,014	1		
1,003	1		
0,989	1		

Table VII
d kX values [19] of

α -spodumene		β -spodumene			
d_{hkl} kX	Intensity	positive		negative	
		d_{hkl} kX	Intensity	d_{hkl} kX	Intensity
6,14		4,60	1	4,52	2
4,75		3,96	1	3,86	1
4,40		3,46	10	3,48	10
4,24		3,156	0,2		
3,94		2,921	0,2		
3,46	5	2,604	1	2,604	1
3,34		2,322	0,2	2,328	0,5
3,26		2,254	1	2,254	1
3,06		2,080	1,5	2,083	1
2,96	8	1,932	0,2		
2,816	10	1,880	6	1,882	6
2,712		1,738	0,5	1,734	1
2,514	5	1,694	0,3	1,703	0,5
2,47		1,673	0,2		
2,38		1,628	5	1,627	4
2,30		1,540	0,3		
2,24		1,528	0,5		
2,12		1,505	1	1,501	1
2,09		1,475	0,15		
1,90		1,448	4	1,443	4
1,87		1,417	5	1,413	5
1,79		1,380	0,2		
1,71		1,348	0,2		
1,62		1,319	3	1,315	3
1,59		1,291	2,5	1,300	3
1,554		1,260	0,25		
1,541		1,240	2,5	1,242	2
1,493		1,217	4	1,219	5
1,447		1,206	2,5	1,203	3
1,381		1,182	0,25		
1,367		1,167	0,20		
1,348		1,156	0,15		
1,329		1,136	3	1,136	2
		1,126	1,5	1,125	2
		1,062	0,5	1,062	1
		1,057	2	1,057	3
		1,033	0,3	1,032	0,25
		1,015	1	1,014	2,5
		1,007	0,5	1,007	0,7

After determining the crystal phases, the fired samples could be arranged into three groups, according to their silica content :

1. predominantly β -eucryptite in the ceramic bodies containing 50—60% of SiO_2 ;

2. β -eucryptite and β -spodumene in the case of 60—70% of SiO_2 ;

3. the crystalline lithium aluminosilicate phase consists of β -spodumene at a SiO_2 -content above 70% ; this group contains no β -eucryptite.

At silica contents of 60—70% and higher, the crystalline lithium aluminosilicate phase in the quenched samples consists of β -spodumene (negative).

The fraction of silica not bound in a silicate compound is present, dependent on the firing temperatures applied, mainly in the form of cristobalite, sometimes as tridymite or even as quartz. Tridymite lines appear in the powder diagrams of samples where formation of minor amounts of melt during heat treatment might be supposed.

Corundum can readily be identified on every diffraction pattern.

Lines of interference can readily be traced on the diffraction patterns of samples both just beginning to melt and those already melted. This observation indicates the trend of the system to crystallize.

c) X-ray analysis of sample series quenched at various temperatures

The examination of the crystal structure in the *baked* bodies of the ternary system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ was completed by determining the processes taking place during firing. In order to observe the structural changes taking place during the rise of temperature, mixtures were chosen which, after firing, simultaneously contained β -eucryptite (E-mixture), β -spodumene (S-mixture), and the two ternary compounds (L15 and L8 mixture). Their composition can be seen in Table I.

On baking these four mixtures, bodies were removed from the furnace for being tested at each 100 degrees between 500° and 1200° C, and at each 20 degrees between 1200° C and the actual firing temperature. Prior to taking samples, the temperature of the furnace was for 15 minutes kept at the sampling temperature.

The results of the X-ray analysis of the four series of samples are as follows.

In the case of mixture E, the pattern of lithium carbonate disappears and that of α -eucryptite appears at 700° C. Corresponding to the point of polymorphic transition (970° C) of lithium aluminosilicate, the β -eucryptite structure evolves from the α -eucryptite between 900° and 1000° C. On the diffrac-

tion pattern of the body quenched above 1320° C the shift of the line of interference characteristic of solid solutions was observed. Between 20° and 400° the

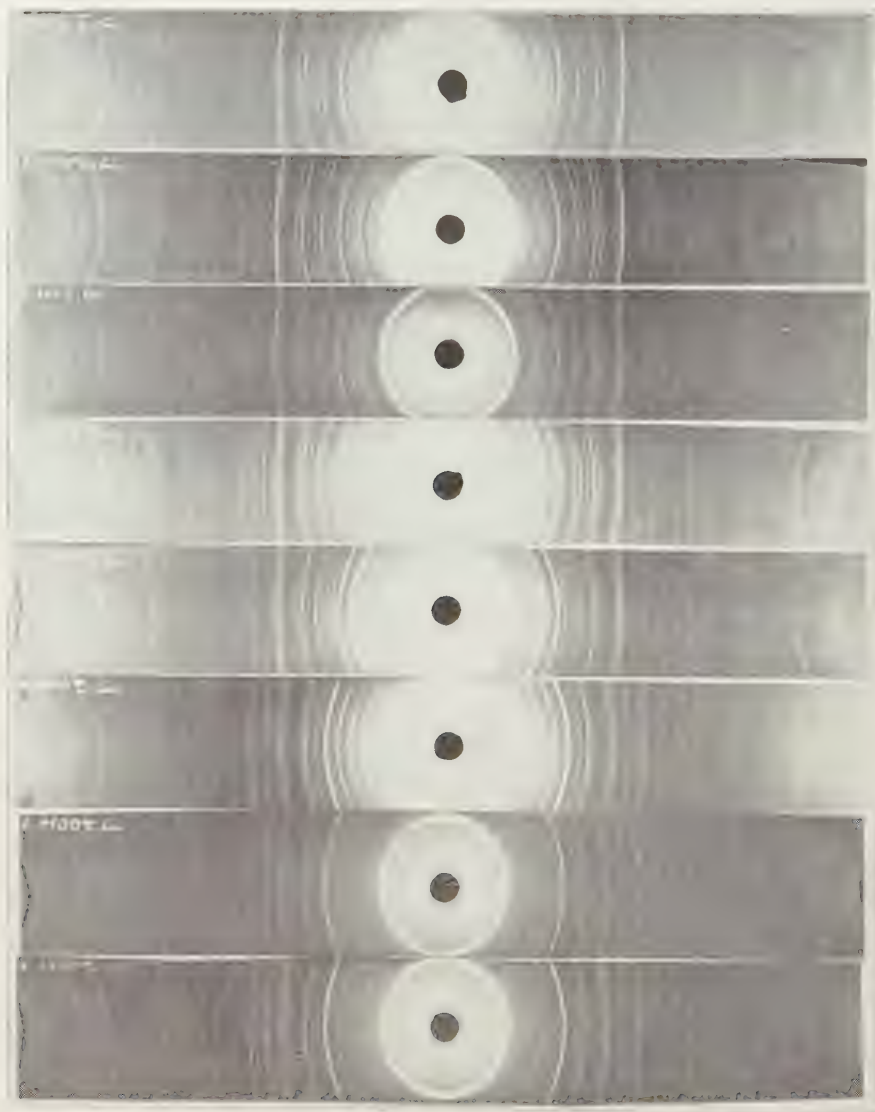


Fig. 4. Diffraction pattern of mixture E, at temperatures 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 and 1340° C

mean linear thermal expansion coefficient of the fired mixture amounts to $-4 \cdot 10^{-6}$ cm/cm. °C. This value is in agreement with the statement of SMOKE [17], according to which the negative linear thermal expansion, observable in the ternary system, is mainly associated with the β -eucryptite phase.

The diffraction patterns and d_{hkl} -values of samples taken from the series of mixture E at temperatures found to be characteristic are shown in Figs. 4—5 plotted in lengths corresponding to their actual category of intensity [7].

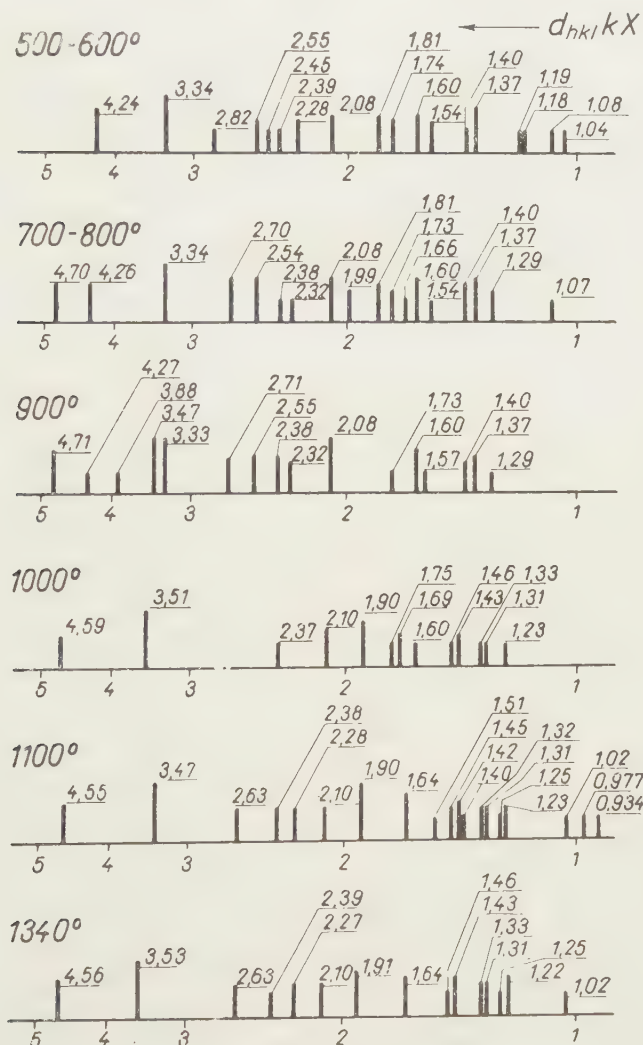


Fig. 5. Development of crystal structure in mixture E, as a function of temperature

Fifteen diffraction patterns of mixture L8 indicate that the majority of crystal transformations are terminated at temperatures up to 1000° C, and above this temperature no essential structural change occurs. Besides β -spodumene and β -eucryptite, the fired ceramic bodies contain corundum and some cristobalite. On measuring the length of the baked rods with the aid

of a dilatometer between 20° and 500° C, practically no thermal expansion could be detected; the coefficient of expansion being $0,04 \cdot 10^{-6}$ cm/cm · °C.

In mixture L15 structural changes slowly developed with the rise of temperature. Essential changes only occurred between 800° and 1000° C. The bodies baked at 1330° C contain β -spodumene, β -eucryptite, corundum and cristobalite. The linear thermal expansion coefficient of the sample was low, being $0,67 \cdot 10^{-6}$ cm/cm · °C.

The lithium content in the fired specimens of mixture S was lower than the weighed amounts (see Table I). In its crystal system β -spodumene appears at temperatures above 800° C as a result of the rearrangement of α -eucryptite formed, at about 700° C. The fired sample contains much tridymite, due to its increased tendency to melt [18].

The sample quenched at 1340° C contains predominantly β -spodumene, while the pattern of a body removed at a temperature higher by 20° C, which just began to melt, did not show any trace of spodumene, its crystalline phase consisting of corundum. The linear thermal expansion coefficient of the ceramic product, similarly to that of mixture L15, had a small positive value: $0,46 \cdot 10^{-6}$ cm/cm · °C. The diffraction patterns and d_{hkl} -values of the samples taken at the characteristic crystal transformation temperatures are shown in Figs. 6—7.

d) Summary of X-ray analyses

1. It was proved by X-ray investigations that the baking of lithium aluminosilicate bodies is to be considered as a solid-phase reaction. On varying the length of heat-treatment by about 20%, the products retain their crystal texture.

2. The crystal structure of a ceramic body develops from the raw mixture without any crystal-seed reaction. The appearance of the new crystal structures can be observed within a temperature interval not exceeding 20° C. On the diffraction pattern of the series of samples prepared while increasing the temperature, an intermediate appearance of an X-ray-amorphous phase was not observable. Accordingly, these processes are crystal reactions.

3. During the firing process polymorphous transformations were observed at the transformation points 800° C for β -spodumene and 970° C for β -eucryptite.

4. The thermal process observed in mixtures at about 700° C should be distinguished from the melting taking place at higher temperatures (about 1300° C). During the decomposition of lithium carbonate there may appear a melt-formation to a very slight degree. This "wetting" process explains the appearance of structures of tridymite or β -spodumene (negative) in some samples. According to observations made by ROY and co-workers [19], the appear-

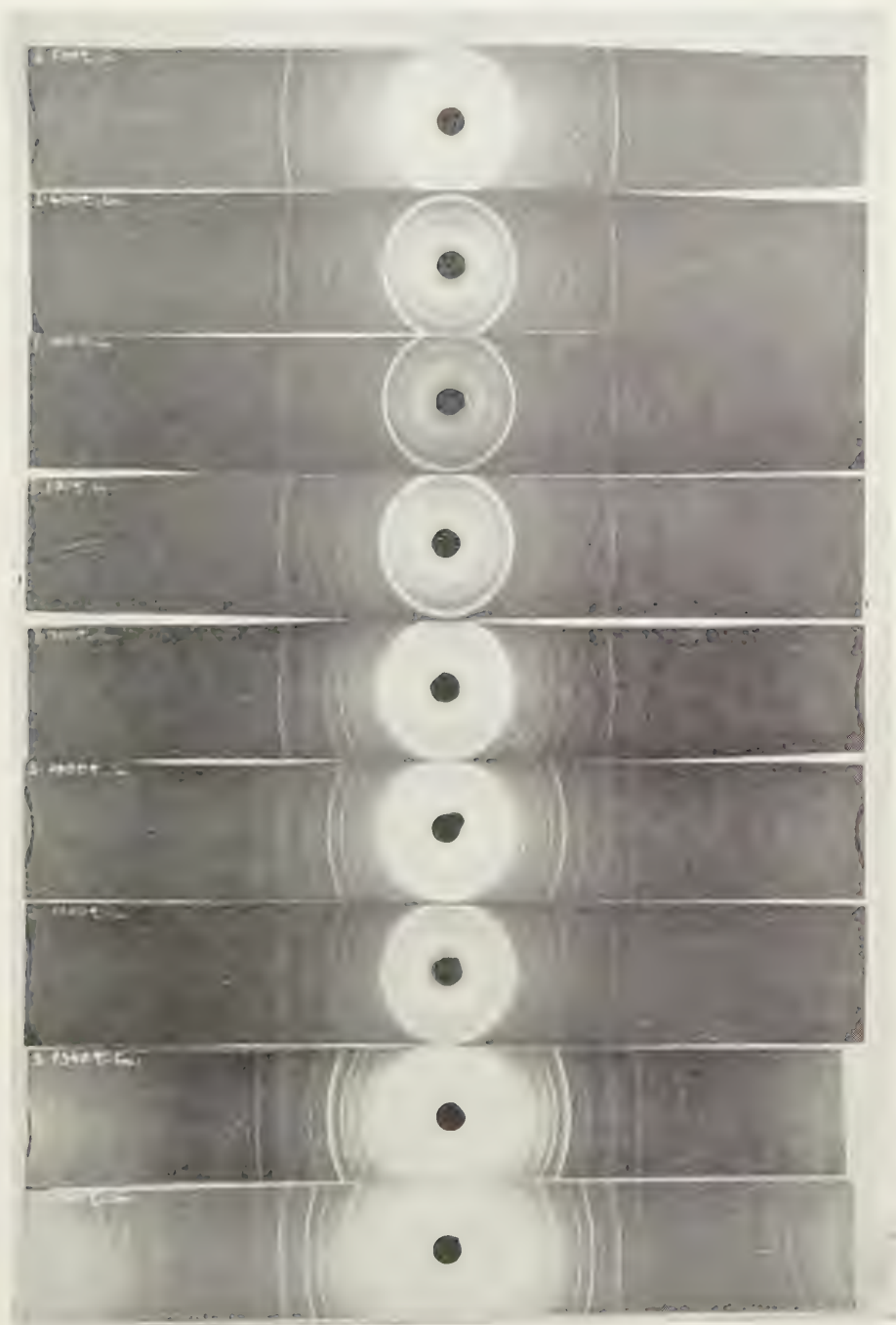


Fig. 6. Diffraction pattern of mixture S, at temperatures 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1340 and 1360° C

ance of the positive and negative forms of β -spodumene depends on the nature of heat treatment. The negative form crystallizes from a melt, while

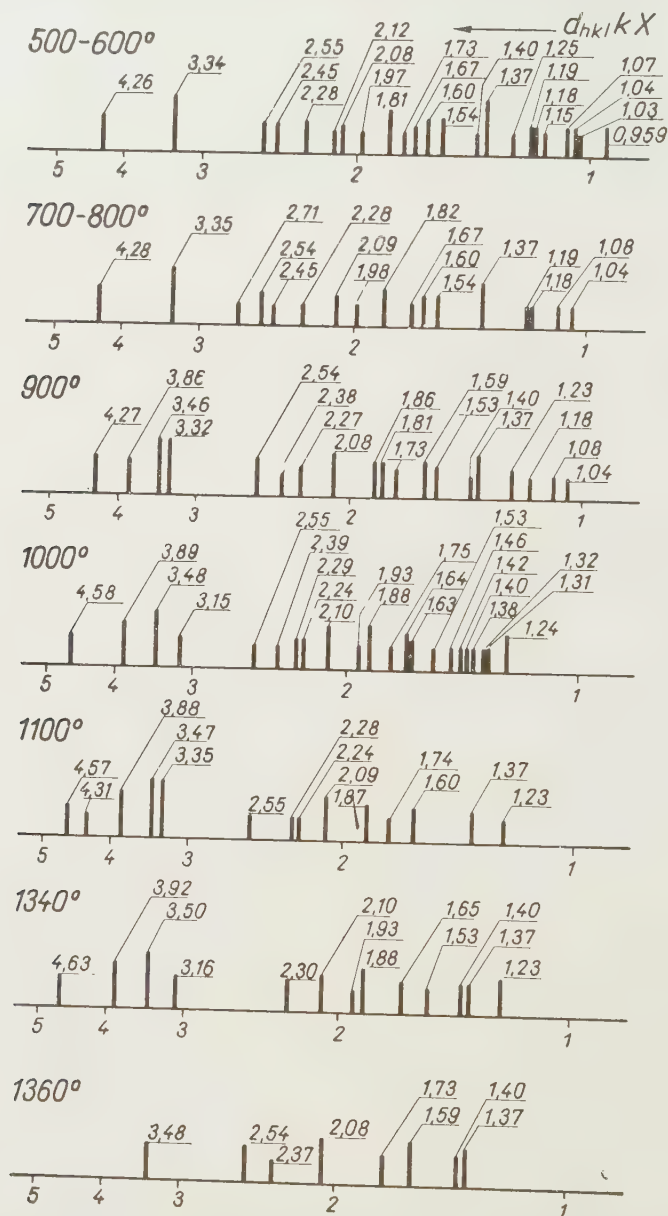


Fig. 7. Development of crystal structure in mixture S, as a function of temperature

the positive form is produced by a reaction taking place in the solid phase. According to our observations, the negative form of β -spodumene develops as a

result of the above-mentioned wetting process but, in contrast to the data of literature, also without showing a transition state of X-ray amorphous nature.

5. In the ternary system the limits of stability of the modifications of silica shift.

On certain diagrams the lines of high temperature quartz can be also found at about 1000° C (e. g. mixture S). This fact may be interpreted by the stabilizing effect of lithium ions. Namely, in the presence of lithium ions the lattice of high temperature quartz keeps its metastable state at temperatures above 870° C. HUMMEL [2] mentions that lithium ions are able, because of their small radius, to enter the quartz lattice and to prevent the rearrangement of the structure after the termination of the heat-treatment.

Some X-ray diffraction patterns show the presence of high temperature cristobalite, in accordance with the data of ROY and OSBORN [21].

The shift of the stability limits of crystal modifications was also promoted by the quenching test. The establishing of the equilibrium state of the system is inhibited by sudden cooling, and metastable crystal forms, such as various modifications of silica, simultaneously occur in heterogeneous systems.

Thus it may be stated that shifts in the stability conditions of structures of quartz and cristobalite are due to the presence of lithium ions and to the lack of equilibrium state.

6. In the ternary system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ long series of solid solutions are known [16, 17, 19, 20, 22]. In the diffraction patterns of the quenched samples shifts of the lines of interference can to a small degree be observed between the phases β -eucryptite and β -spodumene (mixtures E and S).

7. Corundum could be detected at any temperature, in every diagram.

Investigations by thermogravimetry

Reactions taking place in the solid state were followed by thermal analysis [10, 13] of the raw dry mixtures of four samples (E, S, L15 and L8-selected on the basis of X-ray investigations.* The thermogravimetric (TG), differential thermogravimetric (DTG), and differential thermoanalytical (DTA) curves of these mixtures are disclosed by Figs. 8-11.

The temperature of the raw mixtures was slowly increased (10° C per minute) up to 1000° C, the measuring limit of the apparatus. The TG as well as the DTA curves refer to 1000 mg of substance weighed. The galvanometer functioned by half sensitivity (1/2 s). The TG and DTA curves were established

* Thanks are due to Mr. F. PAULIK (Institute of General Chemistry, Technical University, Budapest) for establishing thermograms by his apparatus developed there [23].

by using separate samples. As the cup holding the sample of the DTA apparatus is more closed, the temperature values belonging to the curve sections of identical processes do not completely coincide in thermograms taken by these two instruments. The difficulty which arose from employing two samples can be overcome by a graphically fixed differentiation of the TG curves as well (DTG curves). The DTG curve as compared to the DTA curve shows prominent points of temperature within a shorter time [23].

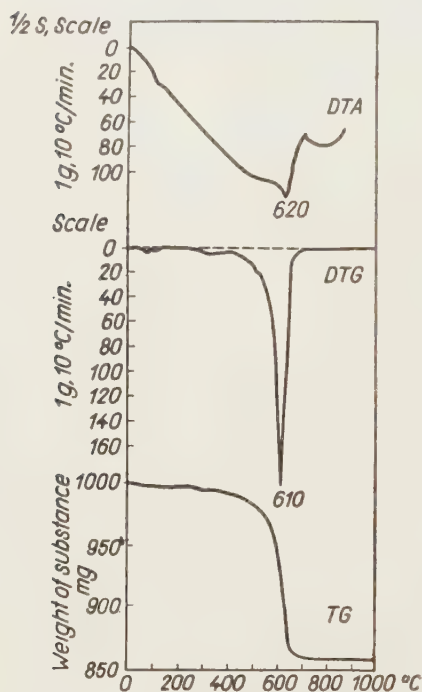


Fig. 8. Thermograms of mixture E

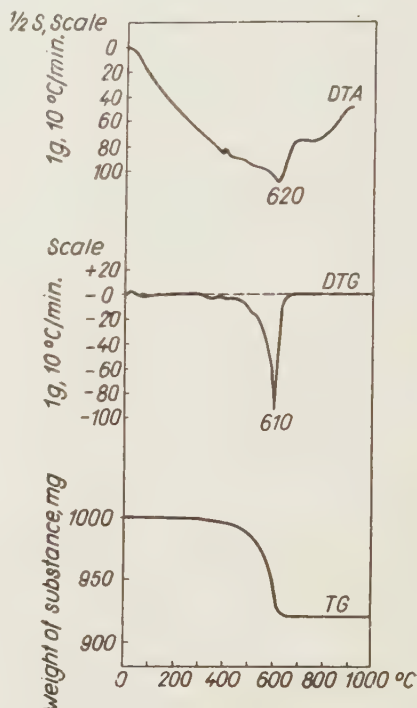


Fig. 9. Thermograms of mixture S

Experimental results

The nature of the series of curves of the four samples proved to be identical.

The TG curves indicated considerable losses in weight at 610° C or in one of the cases at 620° C. The decomposition of the lithium carbonate component of the mixture, *i. e.* the evolution of carbon dioxide takes place at this temperature. The decomposition begins between 500° and 600° C and after the loss in weight the curve again becomes horizontal. The observation is in accordance with the results of X-ray analysis: at 500° C the lines of the original raw materials appear on the patterns these being quite similar even at 600° C, whilst at 700° C the system undergoes an essential change.

The distances between the peaks of *DTG curves* and the zero line, indicating the losses in weight, are directly proportionate to the quantity of escaping carbon dioxide in milligrams, except with mass S, where the diagram shows that the carbonate component does not entirely decompose at about 610° C. part of it being unchanged even at 800° C. At this temperature lines of lithium carbonate also appear in diffraction patterns. The complete decomposition of carbonate could not be followed with the thermogravimetric apparatus, its measuring limit being 1000° C.

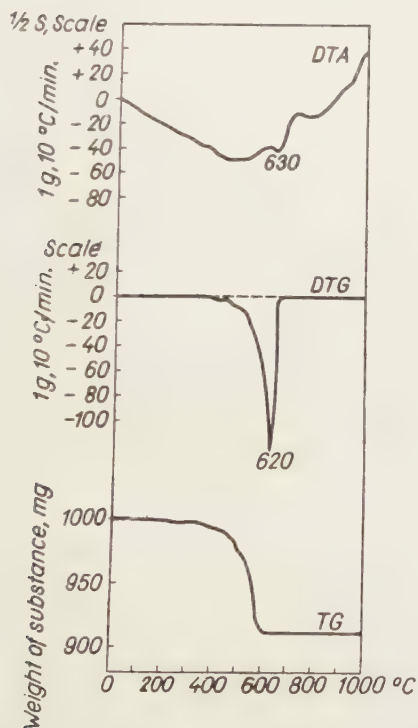


Fig. 10. Thermograms of mixture L15

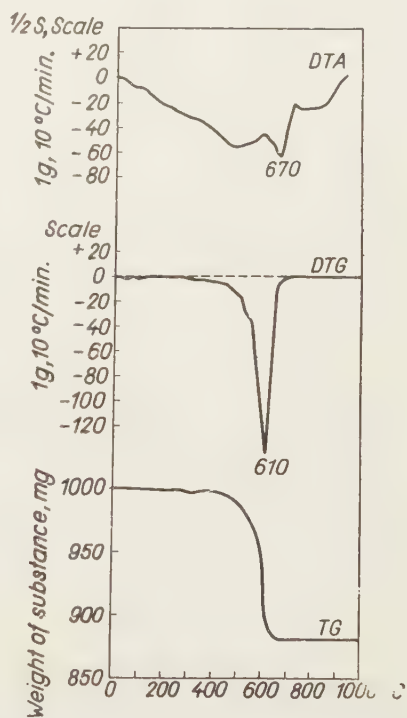


Fig. 11. Thermograms of mixture L8

The foregoing considerations are complemented and supported by the *DTA curves*. In accordance with the data of diffraction patterns, structural changes are also indicated at 700° C by these curves. Accordingly, the diagrams of thermal analyses confirm the decomposition of the lithium carbonate component in the raw mixture. The results of X-ray analyses are within the measuring limit of the apparatus corroborated by the data obtained [15].

Thanks are due to Prof. Dr. BÉLA LÁNYI for offering working place at the Electrochemical Institute of the Technical University, Budapest, and to Dr. MÁRTA KONCZ DÉRI for her valuable advices.

SUMMARY

Ceramic bodies prepared from compositions selected from the field of negative thermal expansion of the system $\text{Li}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ [10] were fired till shrinkage.

The crystalline phases originating from the reactions taking place in the solid phase between the raw materials have been investigated. The structural transformations are of a continuous nature and proceed in the crystal lattices. An intermediate X-ray-amorphous state could not be detected in any of the cases. Thus it may be stated that these processes are crystal reactions.

Negative thermal expansion is restricted to the presence of the two ternary compounds, in the first place to that of β -eucryptite, in the second place to that of β -spodumene.

Changes in the structure of ceramic samples during firing were investigated with the aid of X-ray and thermal analyses. The development of crystal structure in the masses was checked by taking diagrams of the samples quenched at different temperatures. Investigation of the four series of samples selected for this purpose proved that the raw mixture begins to form a new crystal structure between 600° and 700° C.

During heat treatment, first a structure of α -eucryptite or β -spodumene develops, depending on the composition of the samples. The structure of β -eucryptite appears above 900° C in the samples of adequate composition.

The crystal structure of the ceramic samples develops on the whole up to 1100° C, but before reaching the temperature of firing (generally 1340° C) additional structural changes can be observed. This statement, particularly, relates to the polymorphous forms of silica.

The phenomenon of solid solution previously described has been proved by X-ray diffraction patterns.

After terminating the heat-treatment, corundum is present in all bodies.

Starting temperatures of reactions established by X-ray analysis were also proved by thermoanalysis. The decomposition of the lithium carbonate component of the raw mixture was also indicated in an approximately quantitative manner.

LITERATURE

1. W. VON HAKEN: Chem. Ind. **3**, 101 (1956).
2. R. A. HATSCH: Am. Mineralogist **28**, 471 (1943).
3. Keram. Z. **5**, 127 (1953).
4. H. TURNAUER and M. A. MURRAY: U. S. P. 2 665 219.
5. F. P. 1 037 673 (1953).
6. F. NEUBAUER: Sprechsaal **87**, 521 and 543 (1954).
7. Ceram. Ind. **54**, No. 2, 71 (1950).
8. Keram. Z. **7**, 231 (1955).
9. Am. Ceram. Soc. Bull. **34**, No. 4, Advertisements (1954).
10. Á. S. MOLDVAI: Épitőanyag **9**, 42 (1957).
11. J. A. HEDWALL: Einführung in die Festkörperchemie. (F. Vieweg Braunschweig) 1952.
12. R. KIEFFER and W. HOTOP: Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe, 2nd ed. (Springer, Berlin) 1948.
13. G. F. HÜTTIG and G. B. SCHWAB: Handbuch der Katalyse (Springer, Wien), 1943.
14. C. KÖPPEL: Feuerfeste Baustoffe (Leipzig) 1938. p. 74.
15. E. BRANDENBERGER: Röntgenographische-analytische Chemie. (Birkhäuser, Basel) 1945.
16. E. J. SMOKE: J. Am. Ceram. Soc. **34**, 87 (1951).
17. E. J. SMOKE: Ceram. Age **13** (1953).
18. J. GROFCSIK: A kerámia elméleti alapjai (Theoretical bases of ceramics). (Akad. Kiadó, Budapest) 1956 (in Hungarian).
19. R. ROY, D. M. ROY and E. F. OSBORN: J. Amer. Ceram. Soc. **33**, 152 (1950).
20. F. A. HUMMEL: J. Am. Ceram. Soc., **34**, 235 (1951).
21. R. ROY and E. F. OSBORN: J. Am. Chem. Soc., **71**, 2086 (1949).
22. M. KRISHNA-MURTHY and F. A. HUMMEL: J. Am. Ceram. Soc. **37**, 14 (1954).
23. L. ERDEY, F. PAULIK, and J. PAULIK: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl., **7**, 55 (1955).
24. Á. S. MOLDVAI: Épitőanyag **7**, 345 (1955).
25. A. I. KITAIGORODSKY: Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел (X-ray Analysis of the Structure of Fine Crystalline and Amorphous Bodies) Moscow, 1942, p. 484 (in Russian).

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE BILDUNGSVERHÄLTNISSE DER LITHIUM-ALUMINIUMSILIKATE

A. S. MOLDVAI

(Elektrochemisches Institut der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 9. Mai 1957

Zusammenfassung

Es wurden aus Massengemischen, die aus dem für das System $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ beschriebene Zusammensetzungsfeld von negativer linearer Ausdehnung ausgewählt und bis zum Sintern gebrannt wurden, keramische Proben verfertigt. Die zwischen den Rohstoffen in fester Phase verlaufenden Reaktionen sind von kontinuierlichem Charakter, und ohne Unterbrechungen durch röntgenamorphem Zustand. Die Vorgänge sind also Kristallreaktionen.

Die im System beobachtete negative lineare Wärmeausdehnung ist durch die Anwesenheit der beiden ternären Verbindungen in erster Linie durch die des β -Eucryptits und in kleinerem Maße durch die des β -Spodumens bedingt.

Die Feinstruktur des ausgebrannten Gemisches wurde durch DEBYE-SCHERRER-Diagramme, bzw. thermoanalytischen Aufnahmen untersucht. Die Entwicklung der Kristallstruktur konnte an den Röntgenaufnahmen von bei verschiedenen Temperaturen abgeschreckten Proben verfolgt werden. Aus den Untersuchungsdaten von vier Massenserien ist ersichtlich, daß die Gestaltung der sich ausbauenden neuen Kristallstruktur zwischen 600 und 700° C beginnt. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung bildet sich im Laufe der Wärmebehandlung α -Eucryptit, bzw. β -Spodumen als erste kristalline Phase des Lithium-Aluminiumsilikats. Die β -Eucryptit-Struktur erscheint über 900° C in den 60–80% Siliziumoxyd enthaltenden Gemischen. Die Kristallstruktur der Proben wird bis 1100° C zwar ausgebildet, doch können bis zur Ausbrenntemperatur noch weitere Strukturänderungen beobachtet werden.

In jedem der Massen ist sowohl während der thermischen Behandlung wie auch nach dem Ausbrennen Korund vorhanden.

Die röntgenanalytischen Ergebnisse wurden in Bezug auf die Ausgangstemperatur der Reaktionen durch de thermoanalytischen Untersuchungen unterstützt. Sie zeigten den Zerfall des Lithiumkarbonatanteils des Rohgemisches an.

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ СИЛИКАТА ЛИТИЯ-АЛЮМИНИЯ

А. Ш. МОЛЬДВАИ

(Электрoхимический институт Технического университета, Будапешт)

Поступило 9 мая 1957 г.

Резюме

Из описанных в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ смесей определенного состава, обладающих отрицательным линейным термическим расширением, выбирались пробные массы, из которых путем обжигания до усаживания изготавливались керамические образцы. Происходящие между компонентами сырья в твердом состоянии реакции имеют непрерывный характер, промежуточное рентгено-аморфное состояние не имеет здесь места. Следовательно, процессы являются междукристаллическими реакциями.

Наблюдаемое в системе отрицательное линейное термическое расширение связано с присутствием двух тройных соединений, в первую очередь β -эвкритита, и в меньшей степени — β -сподумена.

Структура обожженных смесей изучалась на основании диаграмм Деби—Шеррера, и термоаналитических съемок. На рентгеносъемках замороженных образцов в процессе повышения температуры можно было проследить за образованием кристаллической структуры. На основании исследования четырех серий пробных масс выяснилось, что создающаяся из исходного вещества новая кристаллическая структура начинает образовываться при 600–700° C. В процессе термической обработки образующаяся впервые кристаллическая фаза силиката лития-алюминия — в зависимости от состава — представляет собой α -эвкритит, или же β -сподумен. Структура β -эвкритита появляется выше 900° C в смеси, содержащей 60–80 весовых процентов двуокиси кремния. Кристалли-

ческая структура керамических образцов создается уже до 1100°C , но несмотря на это, дальнейшие образования структуры наблюдаются также до температуры выжигания.

Твердые растворы системы подтверждены рентгеносьемками. В каждой пробной массе имеется корунд как в процессе термической обработки, так и после обжигания. Термоаналитические испытания подтвердили рентгеноаналитические данные, полученные относительно исходной температуры реакций, и обнаружили распад карбоната лития сырой смеси.

Mrs. Ágnes S. MOLDVAI, Budapest, XII. Szarvas Gábor út 22.

DETERMINATION OF RARE EARTH METALS IN THEIR MIXTURE*

A. ALMÁSY

(Research Institute of the Heavy Chemical Industry, Veszprém)

Received June 10, 1957**

It is known that the qualitative separation of rare earth metals (scandium, yttrium and lanthanides) was made possible recently by ion exchange chromatography and the fundamental problems and main correlations connected with these processes were solved. Although the use of radioactive indicators seems to be indispensable with this method of separation, no difficulties are encountered, since rare earth metals belong, in general, to elements which can readily be activated. However, ion exchange chromatography has so far not been applied for quantitative determinations. There are no known methods either, which might lend themselves to the quantitative determination of components, after adequate separation, in a mixture of various rare earth metals.

Of the instrumental methods of analysis of rare earth metals, at present only the X-ray spectrography is suitable, although with unsatisfactory accuracy, for the quantitative estimation of the whole group of rare earth metals. Other instrumental methods of analysis do not offer any generally applicable method for the determination of all members of the group jointly present, without previous separation. There are, however, instrumental methods available for the identification and quantitative determination, after previous isolation of several elements and, in certain cases, also the determination of components (as Ce or Eu) in mixtures.

Considering the afore-mentioned conditions, ion exchange elution chromatography seems the most favourable for the quantitative determination of rare earth metals in the presence of each other. It appeared necessary to examine the conditions which enable the use of the method for quantitative determinations, *i. e.* if the separation by elution should be adequately sharp, the quantity of components could be obtained by measuring the content of rare earth metal in the eluates.

Some separations by elution with citric acid were carried out according to KETELLE and BOYD [1, 2], and an attempt was made for their quantitative

* Text of a lecture delivered November 9, 1956 at Leipzig, at the "Symposium über seltene Elemente".

** Presented December 13, 1957 by Z. G. SZABÓ.

evaluation. It was found that difficulties arise during the quantitative determinations and the results are inaccurate, as the eluates contain only minute concentrations of rare earth metals, due to the small quantities (about 1 mg) of the samples weighed.

The external contaminations of the eluates were many times the amount of the rare earth metals. At the same time it could be observed that the bulk of the substance appeared simultaneously with changes in the pH value of the eluent, *i. e.* the rate of elution is sensitive to the pH value.

In spite of these difficulties it seemed reasonable to suppose that the problem can be solved. The experiments were continued according to MAYER and FREILING [3] with lactic acid. Lactic acid was found by these authors to have a higher separating effect than citric acid and, in addition, it enables the separation of appreciably greater quantities under otherwise identical conditions, a fact of extreme importance from the point of view of quantitative determinations.

Experimental equipment

The present experiments were carried out with an ion exchange column, similar to the apparatus described by KETELLE and BOYD[1], the scheme and main data are given in Fig. 1.

Chemicals:

a) Rare earths

Scandium oxide "Specpur", Johnson, Matthey and Co., London,
Lanthanum oxide of unknown make,
Praseodymium oxide, "Specpur", Johnson, Matthey and Co., London,
Samarium oxide, purity 99,9 per cent, of unknown make,
Europium oxide, "Specpur", Johnson, Matthey and Co., London,
Dysprosium oxide, "Specpur", Johnson, Matthey and Co., London,
Holmium oxide, purity 80 per cent, containing 16,8 per cent of dysprosium oxide, Johnson, Matthey and Co., London,
Thulium oxide, purity 99,5 per cent, Johnson, Matthey and Co., London,
Ytterbium oxide, purity 99,95 per cent, Johnson, Matthey and Co., London,
Yttrium oxide, "Specpur", Johnson, Matthey and Co., London,

b) Other reagents

Citric acid, analytical grade, Chinoin, Budapest,
Phenol, analytical grade, of unknown make,
Lactic acid, D. A. B. VI. 72 per cent, of unknown make.

An eluent of molar concentration was prepared from lactic acid as described by NERVIK [5] by removing the inorganic cations from it, which might be present on a column filled with Dowex-50 ion exchanger in hydrogen form, and diluting it with redistilled water containing phenol, the final solution being 0,1 M with respect to phenol. Part of this standard eluent was made alkaline by introducing gaseous ammonia, and was used to adjust the pH value of each eluent successively prepared.

The pH values of the eluents and the eluates were determined at room temperature with "Radiometer 22 Copenhagen", using a glass electrode, by calibrating the instrument simultaneously with 0,1 M hydrochloric acid and a saturated solution of potassium hydrogen tartrate.

Experiments determining the pH dependence of the rate of elution

Preceding the tests, the ion exchange resin in the column was converted into ammonium form using ammonium hydroxide prepared from redistilled water and gaseous ammonia, and an eluent with a pH value, at which the rate of the elution was to be determined, was passed through the column.

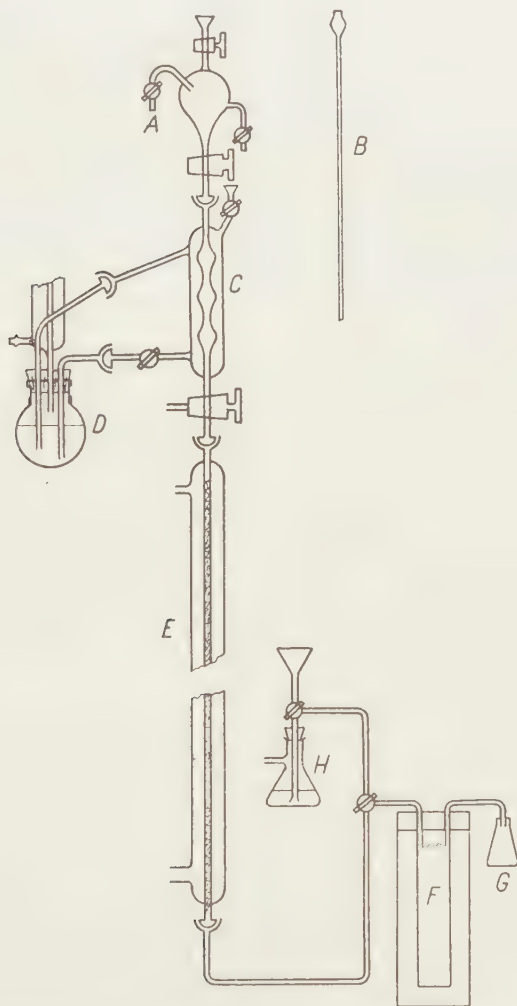


Fig. 1. Ion exchange column. — A. Flask for the eluting solution and the ion exchange resin, pressed upwards after completing the test. — B. Funnel to be inserted through the taps of flask A, for introducing samples adsorbed on the resin. — C. Head with platinum wire, for boiling off gases, according to KETELLE and BOYD, but without glass beads. — D. Flask filled with a strong solution of calcium chloride, for the heating of head C. — E. Double-jacketed ion exchange column with an inner tube, about 2 m long and 1 cm in diameter, filled with Dowex-50 cation exchange resin of 0,04 to 0,05 mm grain size. The lower end of the tube is sealed by a glass wool stopper. The jacket may be heated by steam or hot water. — F. Geiger—Müller-tube for measuring the activity of flowing liquids. For details see Fig. 2 G. Receivers for eluates. — H. Flask for the pressing back of resin

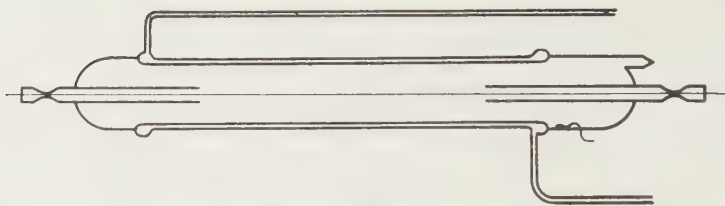


Fig. 2. Geiger—Müller-tube, type Bozóký [4], for activity measurement of flowing liquids

This washing was continued until the pH value of the eluent remained unchanged on passing the column, *i. e.* until an equilibrium was attained between exchanger and solution. Tests were carried out at 76° C.

In order to maintain a stable pH value, the sample to be tested was transferred, according to NERVIK [5], absorbed on small amount of ion exchanger.

The experiments were conducted under pressure of 1,3 atm., resulting in a flow rate of 3,6 to 5,9 cm. per minute, depending on the length of the column. Owing to fluctuation in flow rates, experimental data always were referred to the flow rate of this eluting solution, thus establishing the R_f values usually applied in chromatography.

In the course of the present experiments, in the first line, the correlation between the conditions of elution and the pH values of the solution were examined, as no data were found in literature on the direct correlation of pH values and the rate of elution. However, the observation of THOMPSON and MAYER [6] that the value of the distribution quotient of the system rare earth citrate solution — ion exchange resin appreciably varies with the pH value (*e. g.* in the case of europium a change of 0,45 in pH value causes an alteration by three orders of magnitude), point to the fact that also in the rate of elution considerable changes may be arrived at. The experimental results

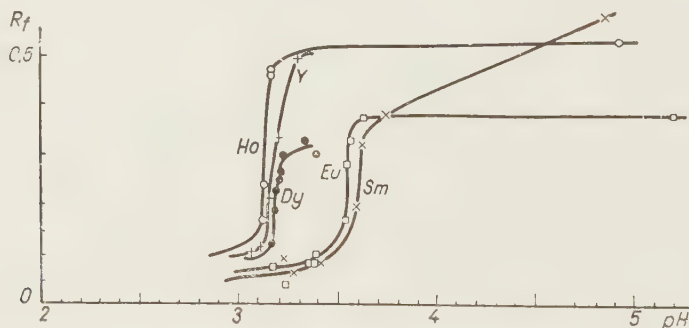


Fig. 3. R_f values of europium, samarium, dysprosium, yttrium and holmium plotted against the pH values of the eluent lactic acid

of NERVIK [5] in separating rare earth metals by gradient elution similarly indicate the sensitivity of elution rate to the pH value, since, in principle, for the optimum conditions of the separation of each rare earth metal different pH values are required.

As reported in a preliminary communication [7], the experiments carried out to establish more precisely the correlation between pH values and elution rates show that the relative elution rates of rare earth metals change, within more or less narrow limits, abruptly with the pH value, and the pH intervals pertaining to these sharp changes vary with each rare earth metal. Data of our measurements are disclosed by Fig. 3.

One of our later papers will be devoted to the theoretical interpretation of this problem. Here we content ourselves with stating from the point of

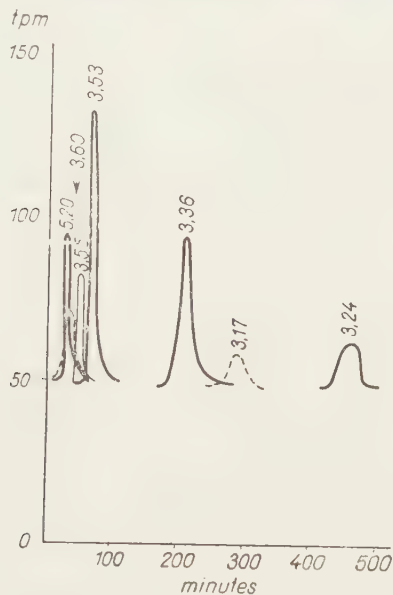


Fig. 4. Activity curves of experiments on elution rates of europium

view of separation, the importance of the correlation of elution rates with pH values, because in principle it is possible to find for each pair of adjacent rare earth metals a pH value at which the rate of elution by lactic acid or another complex forming agent of the element of the smaller ionic radius is already appreciable, whilst the rate of elution of the element with a greater ionic radius remains considerably lower. This pH value is suitable to the elution of the element with the smaller ionic radius. Then, by changing the pH value, another pH value may be found, at which again the next element can be separated from the mixture, and so on. Separation experiments later described indicate the variability of pH values, belonging to the sharp changes in elution rates, according to the experimental parameters. However, the sharp change may be found under quite different experimental conditions, as well.

From the point of view of quantitative determination an observation made during our experiments and shown by Fig. 4 deserves to be mentioned

here. Namely, a rare earth metal quickly eluted at a favourable pH value can be removed from the ion exchange column in a more concentrated form by smaller amounts of eluting agent than one slowly eluted at an unfavourable pH value. Since the protraction occurring in the latter case also diminishes the sharpness of separation, a careful selection of pH values is of great importance.

Owing to the close correlation between the elution of rare earth metals and pH values proved by our experiments, it would in principle be possible

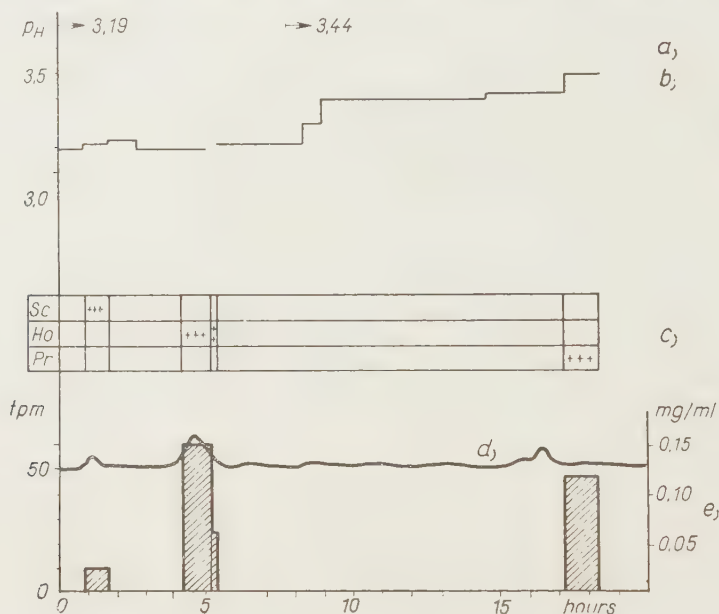


Fig. 5. Separation of scandium, holmium, and praseodymium
a) original pH value of the eluent, b) pH value of the effluent, c) data obtained by qualitative spectral analysis, d) activity of effluent, e) content of rare earth metal oxides in the effluent

to select the most adequate eluting agents for each of the rare earth metals and so to elute them separately from the column.

Elution by changing the solutions is known in classical chromatography as stepwise elution chromatography. In fact, KETELLE and BOYD [1] applied a similar method increasing the pH value in order to promote elution. However, certain authors as ALM, WILLIAMS and TISELIUS [8] are not in favour of stepwise chromatography, pointing out that in these cases the elution of components is not uniform since, when a new eluting agent is applied, it elutes some of the components considered earlier as quantitatively eluted.

Although a similar error may also occur in ion exchange chromatography, we never observed phenomena of this type in our experiments. Stepwise chromatography proved, however, to be more favourable for the purposes

of quantitative determinations than the gradient chromatography applied by NERVIK [5], since the relative quantities of rare earth metals to be separated can to a greater extent be taken into account. The technique of stepwise elution is, however, far from being simple as the method cannot be applied mechanically. On investigating the rates of elution it was found that the rate of elution of the elements succeeding the rare earth metal eluted at its favourable pH value is not equal to zero, only smaller than that of the preceding

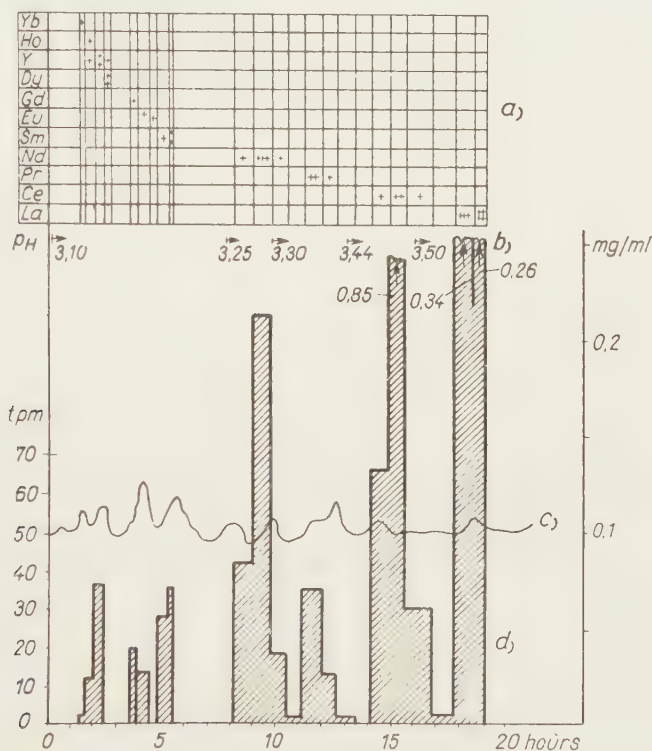


Fig. 6. Complete separation by stepwise chromatography of a sample rich in rare earth metals, recovered from Kola phosphate

a) Data obtained by qualitative spectral analysis, b) original pH value of the eluent, c) activity of the effluent, d) content of rare earth metal oxides in the effluent

element. That means that during elution all rare earth elements in the column are mobile. The rare earth metal for which the pH value of the actually used solution is favourable, is quickly eluted, but all other elements of greater ionic radii migrate too — although at fairly similar rates — and are slowly chromatographed as well. Since in the narrow limit of pH values to be applied (e. g. between pH 3,0 and 3,6 in the case of lactic acid) it would be inconvenient to use, according to the number of rare earth metals, sixteen solutions of different pH values, it appeared practical to combine stepwise chromato-

graphy with simple elution. Consequently, 6 to 9 types of eluents of different pH values were applied for the complete series of rare earth metals.

The most important condition of successful stepwise chromatography is the adequate indication of the eluted components, *e. g.* the activation, by neutron irradiation, of the rare earth metals to be separated. Instead of prescribing a precise timetable for the change of the eluent, it proved to be practical to change it at the moment when the peak of activity of the last element to be eluted by the solution applied appears. In this way it is possible to obtain the highest concentrations of the components in the shortest time, simultaneously securing a sharp separation as well. This technique is clearly disclosed in Figs. 5 and 6, which show that the eluents of different pH values were changed after the appearance of activity peaks.

To facilitate the survey of data, Table I summarizes the pH values of the 1,0 *M* solutions of lactic acid which proved suitable for the complete separation at 76° C, according to the results of our experiments, so far conducted. As already mentioned, this series of pH values cannot in each case be applied mechanically as the alteration in experimental conditions may require the application of solutions of quite different pH values.

Table I

pH values of 1 M lactic acid solutions applied in stepwise elution chromatography at 76° C

Step No.	Rare earth metals eluted under optimum conditions (each consecutive step starts when the preceding element arrives)	pH values (measured at room temperature) with an accuracy of $\pm 0,01$ pH
1	Sc, Lu, Yb	3,00
2	Tm, Er, Ho	3,05
3	Y, Dy, Tb	3,10
4	Gd, Eu	3,15
5	Sm (Pm)	3,25
6	Nd, Pr	3,30
7	Ce	3,44
8	La	3,50

Quantitative determination

On completing the examination of the parameters securing the fundamental conditions of quantitative determination, *i. e.* of reliable separation and adequate concentrations, the accuracy of quantitative analysis was subjected to detailed studies. At first it was investigated whether the ash content of the substances collected in the receivers reliably discloses the actual content of rare earth metals, provided all reagents are of an appropriate grade of purity,

free from contaminations. Elution tests undertaken with citric acid showed, as a rule, that the ash content of the substance obtained in the receivers is by an order of magnitude higher than the actual amount of rare earth metal oxides, indicating a strong contamination of the eluates. In tests with lactic acid, the ash contents of the substances in the receivers, however, approached more the actual quantity of oxides of rare earth metals. In this latter case, the method based on the determination of the ash content supplied the content of each rare earth metal individually with a relative error of ± 5.0 per cent, showing that contaminations were not completely removed in the course of elution and quantitative analysis. According to spectral analysis, the main contaminations consisted of alumina, silica, magnesium oxide and calcium oxide.

Since this accuracy was apparently unsatisfactory, more precise methods were required.

It appeared practical to separate the rare earth metals from the contaminations in the solution by a specific reagent, or to determine them by instrumental analysis. As the error of classical separation by oxalic acid, due to the solubility of oxalates, is known from the examinations by ERDEY and co-workers [9], other procedures were also investigated. On testing other procedures, as colorimetry with the use of quinalizarin or alizarinred-S according to RINEHART [10], as well as polarography by the use of the step R^{III}/R^0 , the results were found to be unreliable, mainly due to the presence of aluminium as a contamination. The accuracy of these methods did not attain that of the precipitation with oxalic acid, either.

Consequently, conditions of precipitation by oxalic acid were subjected to a study in detail.

The method applied was as follows. An aliquot portion of fractions of eluates was heated to boiling and during boiling, an identical volume of a solution of oxalic acid saturated in cold and heated to boiling was added. The mixture was allowed to stand for 24 hours, the precipitate filtered, washed with minimum amounts of 0.5 *M* hydrochloric acid saturated with oxalic acid, ignited to about 1000° C and weighed.

Experimental results are summarized in Table II. By determining the quantity of rare earth metals precipitated from a 1.0 *M* solution of lactic acid by oxalic acid and converted to oxides by ignition, the amount of rare earth metals separated by an ion exchange column was obtained with a relative error of ± 6 per cent, *i. e.* with satisfactory accuracy. Since this error does not exceed that deriving from the solubility of oxalates, it seems that this method could be developed further and made more precise, if a more accurate method could be evolved for the determination of rare earth metals in the substances obtained in the receiving flasks.

Precipitation by oxalic acid offers, as all gravimetric methods do, the advantage of producing the separated compounds in a pure state. As the colour of the oxides of certain rare earth metals is affected by the most minute contaminations, the snow-white colour of ceric oxide and the light blue tint of neodymium oxide, obtained in the present experiments, confirm the sharpness of the separation.

Although stepwise chromatography and precipitation with oxalic acid were not tested for the determination of the actinides, the analogy demonstrated by WISH, FREILING and BUNNAY[11], THOMPSON *et. al.* [12] and GLASS [13] gives reason to suppose that the method described may be suitable to the quantitative determination of the trivalent ions of the actinides in the presence of each other.

Table II

Quantitative determination of weighed quantities of rare earth metals, by precipitation with oxalic acid, after separation by elution

Oxide of rare earth metal	Weighed, mg for elution	Content of rare earth metal oxide in receiving flasks		
		in consecutive flasks	Total mg	Percentage of recovery
Lanthanum	10,7	7,17, 2,02	9,19	86
Praseodymium	9,36	2,60, 6,54	9,14	98
Samarium	8,16	5,13, 2,81	7,94	97
	8,16	7,02, 1,28	8,30	102
Europium	7,81	0,74, 7,07	7,81	100
	7,81	6,35, 1,09	7,44	95
	10,07	9,02	9,02	90
	10,07	2,24, 4,83, 1,11	10,28	102
Dysprosium	10,25	8,90	8,90	87
	10,25	10,77	10,77	105
	10,25	8,86	8,86	86
Holmium	7,88	7,63, 0,71	8,34	106
	7,88	6,52, 0,95	7,47	95
Scandium	9,33	7,84	7,84	84

Method

After the separation of the rare earth metal content of the sample in the form of oxides, a portion of the recovered oxides not exceeding 200 mg is dissolved in hydrochloric acid, the surplus acid for the most part driven

away, the solution sealed in a glass ampoul and activated by a neutron source at a flux securing a measurable degree of activity for all rare earth metals present. After activation, the solution is passed according to NERVIK [5] through a small ion exchange column to adsorb the substance to be tested, washed until the effluent is neutral, and transferred to be separated by chromatography to the ion exchange column (Fig. 1) whose resin content is in equilibrium with the solution applied as the first eluting agent.

Composition of eluents. A standard eluting solution having a concentration of 1.0 *M* lactic acid and 0.1 *M* phenol was prepared as described above. The pH values of the eluents were adjusted by adding adequate quantities of the portion of the standard eluent made alkaline with gaseous ammonia and controlled with a pH-meter calibrated with a saturated solution of potassium hydrogen tartrate and with 0.1 *M* hydrochloric acid. If preliminary tests do not indicate the necessity of another grading, the use of eluents with pH values listed in Table I is recommended.

Elution is started with eluent no. 1, applying a pressure which secures a flow rate of about 5 cm per minute. The radioactivity of the effluent solution is continuously measured. In the case of adequate activation, each rare earth metal will be indicated by a peak of activity. Therefore, receiver flasks should be exchanged each time when a rise or decrease of activation is observed. Thus it can be attained that each one of the rare earth metals accumulate in one, two or three receiver flasks. Simultaneously with the arrival of a rare earth metal in the effluent, the eluent is replaced by the next eluent with a pH value corresponding to the following step.

Table III

Quantitative determination of eight rare earth metals in their mixture

Oxide of rare earth metal	Weighed,		Found after separation by stepwise chromatography		Relative error, per cent
	mg	per cent	mg	referred to amount weighed, per cent	
Scandium	9,33	12,0			
Ytterbium	9,95	12,8	22,29	27,8	—25
Thulium	10,37	13,4			
Holmium	9,86	12,7	9,29	12,0	— 6
Europium	9,79	12,6	8,81	11,4	— 9
Samarium	8,16	10,5	8,30	10,6	+ 1
Praseodymium	9,36	12,1	9,14	11,8	— 2
Lanthanum	10,74	13,9	9,19	11,9	—14
Total	77,56	100,0	67,02	85,5	Mean —14

Table IV

Quantitative determination of six rare earth metals in their mixture
 (Characteristic data of the conditions of the experiment were disclosed by Fig. 3 of our preliminary communication [6])

Oxide of rare earth metal	Weighed,		Found after separation by stepwise chromatography,		Relative error, per cent
	mg	per cent	mg	referred to amount weighed, per cent	
Ytterbium	9,95	17,7	9,26	16,4	— 8
Holmium	7,88	14,0	7,89	14,0	0
Europium	9,79	17,3	7,85	14,0	— 19
Samarium	8,16	14,5	7,94	14,1	+ 3
Praseodymium.....	9,36	16,6	9,61	17,1	+ 3
Lanthanum	11,18	19,9	10,59	18,9	— 5
Total	56,32	100,0	53,14	94,5	Mean: — 6

Table V

Quantitative determination of the components of a mixture of rare earth metals of unknown composition

Quantity of sample weighed 0,9987 g

Quantity of oxides of rare earth metals determined by groupwise precipitation [9] 0,2258 g,
 22,61 per cent

From this quantity 0,2083 g were transferred to the ion exchange column.

Data of experimental conditions are given in Fig. 6

Oxide of rare earth metal	Content of rare earth metal oxide		
	in individual receivers		total content
	mg	mg	referred to amount weighed per cent
Ytterbium	0,12	0,12	0,01
Yttrium (together with some holmium and dysprosium)	1,22, 2,48, 0,30	4,00	0,43
Gadolinium	1,44	1,44	0,16
Europium	1,40	1,40	0,15
Samarium	2,32, 1,48	3,80	0,41
Neodymium	0,19, 6,33, 19,59 2,74	28,85	3,13
Praseodymium.....	5,75, 1,82, 0,24	7,81	0,85
Cerium	11,31, 76,29, 4,85	92,45	10,03
Lanthanum	0,47, 26,90, 25,67	53,04	5,76
Total		192,91	20,93
Loss		15,4	1,67

The content of each receiver is tested spectroscopically for the presence of a rare earth metal. If this is indicated, oxalic acid is added to precipitate the rare earth metal identified previously by spectral analysis. On combining the contents of the receivers containing the same rare earth metal, the total content of each metal is obtained separately.

The application of the method is shown by tables III, IV and V, presenting the analytical data of two synthetic mixtures of rare earth metals and of a sample of unknown composition. It can be seen that the method described yields data of satisfactory accuracy.

SUMMARY

Ion exchange chromatography proved to be the most suitable method for the quantitative separation and determination of rare earth metals. Quantitative determination was made possible by conducting the elution in such a way that each of the eluates contained the individual rare earth metals in pure state and in high concentration. After separation a specific reagent was added to the eluates to precipitate the rare earth metals.

On examining the dependence of the elution on the pH value it was found that the rate of elution of each rare earth metal shows a sharp change within a narrow pH-interval. This interval proved to be different with each rare earth metal.

Consequently, when a stepwise elution is carried out with a complex-forming solution of adequately chosen pH values, each rare earth metal can be eluted at a pH value optimal for this particular metal. This increases the sharpness of separation, as well as the concentration of rare earth metals in the eluates and facilitates the quantitative analysis. On combining the eluate fractions according to single rare earth metals, and determining the quantity by precipitation with oxalic acid, the content of each component is obtained. The accuracy of the determination is comparable to that of the classical method by oxalic acid.

The method developed appears to be suitable also for the determination of the trivalent ions of the actinides in their mixture.

LITERATURE

1. B. H. KETELLE, G. E. BOYD: J. Am. Chem. Soc. **69**, 2800 (1947).
2. B. H. KETELLE, G. E. BOYD: J. Am. Chem. Soc. **73**, 1862 (1951).
3. S. W. MAYER, E. G. FREILING: J. Am. Chem. Soc. **69**, 2859 (1947).
4. A. ALMÁSY, L. BOZÓKY: KFKI Közlemények **4**, 417 (1956).
5. W. E. NERVIK: J. Phys. Chem. **59**, 690 (1955).
6. E. R. THOMPSON, S. W. MAYER: J. Am. Chem. Soc. **69**, 2859 (1947).
7. A. ALMÁSY: Acta Chim. Hung. **10**, 303 (1956).
8. R. S. ALM, R. I. P. WILLIAMS, A. TISELIUS: Acta Chem. Scand. **6**, 826 (1952).
9. L. ERDEY, L. KÁLMÁN, A. ALMÁSY: Acta Chim. Hung. **6**, 173 (1955).
10. R. W. RINEHART: Anal. Chem. **26**, 1820 (1954).
11. L. WISH, E. C. FREILING, L. R. BUNNEY: J. Am. Chem. Soc. **76**, 3444 (1954).
12. S. G. THOMPSON *et al.*: J. Am. Chem. Soc. **76**, 6229 (1954).
13. R. A. GLASS: J. Am. Chem. Soc. **77**, 807 (1955).

QUANTITATIVE BESTIMMUNG DER SELTENEN ERDEN NEBENEINANDER

A. ALMÁSY

(Forschungsinstitut für Chemische Schwerindustrie, Veszprém)

Eingegangen am 10. Juni 1957

Zusammenfassung

Seit einigen Jahren wird die Elutionschromatographie mittels Ionenaustauschern erfolgreich zur Trennung der Seltenen Erden angewendet, diese Methode wurde jedoch nach der Literatur zur quantitativen Analyse der Seltenen Erden noch nicht eingesetzt.

Es werden die Fragen der Entwicklung der Ionenaustauschmethode zu einer quantitativen Methode behandelt. Eine Bestimmung wurde dadurch ermöglicht, daß die Elution so geleitet wurde, daß die Konzentration der Seltenen Erden in den möglichst reinen Lösungen erhöht, und die Erden mit den entsprechenden spezifischen Reagens abgetrennt wurden.

Die ausführliche Untersuchung der Elution ergab, daß sich die Elutionsgeschwindigkeit aller Seltenen Erden in einem engen pH-Intervall der Elutionslösungen sprungweise ändert und daß dieses für jede der Seltenen Erden verschieden ist.

Wenn man also die Elution bei entsprechend gewählten pH-Werten stufenweise mit komplexbildenden Lösungen durchführt, kann die Elution jeder der Seltenen Erden bei dem eigenen, günstigen pH erfolgen. Das erhöht einerseits die Schärfe der Trennung, andererseits erhält man die Seltenen Erden in den Lösungen in solchen Konzentrationen, welche die quantitative Bestimmung erleichtern. Gruppiert man die Elutionsfraktionen gemäß den einzelnen Seltenen Erden und scheidet diese mit Oxalsäure ab, so erhält man quantitativ die einzelnen Seltenen Erden. Die Genauigkeit der Methode liegt innerhalb den Größenordnung der Bestimmung mit Oxalsäure.

Es ist zu vermuten, daß sich die beschriebene Methode auch für die Bestimmung der dreiwertigen Aktiniden nebeneinander anwenden läßt.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, СУЩЕСТВУЮЩИХ РЯДОМ

А. АЛЬМАШИ

(Исследовательский Институт Основной Химической Промышленности, Веспрем.)

Поступило 10 июня 1957 г.

Резюме

Для количественного разделения и определения редкоземельных элементов самим подходящим методом показывался ионообменная хроматография. Количественное определение стало возможным благодаря тому, что элюцию проводили таким образом, чтобы образующиеся в процессе элюции растворы содержали отдельные редкоземельные элементы по возможности в высоких концентрациях и при том в чистом виде. Эти затем осаждались специфичными реагентами.

Исследование зависимости элюции от величины pH показало, что скорость элюции каждого редкоземельного элемента изменяется в пределах узкого интервала pH скачкообразно, но этот интервал для каждого редкоземельного элемента находится при разной величине pH.

Следовательно, если элюция проводится ступенчато комплексобразующими растворами при соответственным образом выбранном значении pH, можно достигнуть, что каждый редкоземельный элемент вымывается при самой благоприятной для него величине pH. Это с одной стороны повышает яркость разделения, а с другой стороны повышает концентрацию редкоземельных элементов в растворах и тем самым облегчает количественный анализ. Группируя фракции полученные в процессе элюции согласно отдельным редкоземельным элементам и определяя их количество осаждением с помощью щавелевой кислоты, получается количество отдельных компонентов, существующих рядом. Точность определения принадлежит к порядку величин точности щавелево-кислого метода.

Данный метод кажется подходящим и для определения трехвалентных ионов актинов, существующих рядом.

Andor ALMÁSY, Veszprém, Wartha Vince u. 1—3.

BEITRÄGE ZUR ANALYSE DER PEROXY- VERBINDUNGEN, V.*

UNMITTELBARE BESTIMMUNG DER PEROXYVERBINDUNGEN NEBENEINANDER MIT HILFE VON ARSENIGER SÄURE

L. J. CSÁNYI und F. SOLYMOSI

(Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität, Szeged)

Eingegangen am 30. November 1957.**

Zur Bestimmung des Wasserstoffperoxyds, der Peroxyschwefelsäure (Carosche Säure) und der Peroxydischwefelsäure nebeneinander wurde vor kurzem eine cerimetrische Methode vorgeschlagen [1]. Das Verfahren ist schnell und genau, es kann ziemlich allgemein angewendet werden, und wird nur von einigen Fremdstoffen gestört. Ein großer Fehler ist allein durch die Gegenwart von Kupfer(II)- und Eisen(II)Ionen bedingt. Diese Störung, die in der Praxis beim erwähnten System nur selten vorkommt, kann nach unseren neueren Untersuchungen durch eine Abänderung der angegebenen Arbeitsvorschrift vermieden werden [2].

Gleichzeitig mit den Messungen, die zur Klärung des durch die Kupfer(II)- und Eisen(II)Ionen bedingten Fehlers durchgeführt wurden, versuchten wir ein Verfahren zu entwickeln, das zur Beseitigung der störenden Wirkung der erwähnten Ionen führen sollte. Zur Lösung dieser Frage können nach unseren Untersuchungen in erster Linie reduktometrische Methoden in Frage kommen, da bei den oxydimetrischen Messungen die Störwirkung stets auftritt. Die früheren reduktometrischen Methoden beruhen auf der selektiven Reduktion der Jodid- [3], Rhodanid- [4] bzw. Bromidionen [5]. Wegen der ungenügenden Selektivität der verwendeten Reduktionsmittel liefern jedoch diese Verfahren Ergebnisse von nur annähernder Genauigkeit, bzw. können Wasserstoffperoxyd, Peroxyschwefelsäure und Peroxydischwefelsäure nebeneinander nur aus mehreren Einwaagen bestimmt werden.

Im Hinblick auf die Eigenschaften der Peroxyverbindungen erschien es wahrscheinlich, daß die Bestimmung der erwähnten Peroxyverbindungen nebeneinander mit Hilfe der schwach reduzierenden arsenigen Säure durchgeführt werden kann. Zur Ermittlung der Verwendbarkeit der arsenigen Säure wurden die Reaktionen zwischen der arsenigen Säure und den einzelnen Peroxyverbindungen nacheinander untersucht.

In einem aus Wasserstoffperoxyd, Peroxyschwefelsäure und Peroxydischwefelsäure bestehenden System bildet die Peroxyschwefelsäure die reaktions-

* Teil IV.: Acta Chim. Hung. 13, 275 (1948).

** Vorgelegt von Z. G. SZABÓ am 30. Mai 1958.

fähigste Komponente, erwartungsgemäß wird somit diese Verbindung durch die arsenige Säure am schnellsten reduziert werden. In der Tat werden die Arsenitionen in einem 1—2n schwefelsauren Medium durch die Peroxyschwefelsäure äußerst schnell oxydiert, wobei die Reaktion innerhalb 4—5 Minuten quantitativ vor sich geht. Unter diesen Bedingungen verläuft die Reduktion des Wasserstoffperoxyds in einem kaum merklichen Maße, während das Peroxydisulfat überhaupt nicht reduziert wird. Für die Zwecke einer unmittelbaren Messung geht jedoch diese Reaktion noch nicht schnell genug vor sich. Als ein äußerst wirksamer Katalysator zur Beschleunigung der Reaktion zwischen der Peroxyschwefelsäure und der arsenigen Säure erwies sich die Osmiumsäure. Durch die Osmiumsäure wird indessen neben der obigen Reaktion auch die Reaktion zwischen dem Wasserstoffperoxyd und der arsenigen Säure beschleunigt, d. h. die Katalyse ist nicht selektiv. Die selektive Katalyse der Reaktion zwischen der Peroxyschwefelsäure und arseniger Säure kann mit Hilfe von Bromidionen verwirklicht werden (siehe GLEU [6]). Mit Rücksicht darauf, daß die Reaktion zwischen der Peroxyschwefelsäure und den Bromidionen äußerst schnell vor sich geht, daß ferner die Reaktion der arsenigen Säure mit dem Brom beinahe momentan verläuft, kann die unmittelbare Titration der Peroxyschwefelsäure durch arsenige Säure ausgeführt werden. Enthält die Lösung mindestens 1—2n Schwefelsäure, so geht die Reaktion zwischen dem Wasserstoffperoxyd und Brom so langsam vor sich, daß sie keinen Fehler bedeutet. Ein Fehler kann allein infolge der Flüchtigkeit des Broms auftreten, wobei dieser Fehler durch eine genügend schnelle Titration zu vermeiden ist.

Das Wasserstoffperoxyd reagiert mit der arsenigen Säure nur in alkalischen Medien mit einer ausreichenden Geschwindigkeit. In sauren Medien konnte während 5 Minuten eine kaum 1%ige Reaktion beobachtet werden. In Gegenwart von Osmiumsäure verläuft indessen die Reaktion beinahe momentan. Obschon die Geschwindigkeit der Reaktion im letzteren Fall zur unmittelbaren Titration sehr günstig wäre, kann sie trotzdem nicht angewendet werden, da kein geeigneter Indikator zur Verfügung steht. Zur Beseitigung der Schwierigkeiten der Indikation wurde auch versucht, die Reaktion durch Zugabe von Molybdationen an Stelle der Osmiumsäure zu beschleunigen. Durch die Gegenwart der Molybdationen wird eine bedeutende Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit erreicht, das Maß der Katalyse reicht jedoch zur unmittelbaren Titration des Wasserstoffperoxyds nicht aus. Auch die Farbe der gebildeten Peroxymolybdänsäure ist so schwach, daß der Endpunkt der Titration mit ihrer Hilfe nicht genau bestimmt werden kann.

Die Reduktion der Peroxydisulfationen durch arsenige Säure geht sowohl in sauren wie auch in alkalischen Medien äußerst langsam vor sich. Nach unseren Erfahrungen wird die Reduktion mit arseniger Säure durch die Eisen(II)- und Kupferionen, die den Charakter der Elektronenübertragungs-

katalysatoren aufweisen, nur wenig beschleunigt [7]. Die Oxydation läßt sich indessen beschleunigen, wenn die Hydrolyse der Peroxydisulfationen zu Peroxyschwefelsäure durch eine bedeutende Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration sowie durch Erwärmung der Lösung befördert wird. Hierbei muß man jedoch für die Gegenwart eines entsprechenden Reduktionsmittels sorgen, da in dessen Abwesenheit die Hydrolyse weiter schreitet, und eine Zersetzung des Peroxydisulfats unter Entwicklung von Sauerstoff eintritt. Aus dem Obengesagten geht klar hervor, daß eine unmittelbare Titration des Peroxydisulfats durch arsenige Säure wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit nicht in Frage kommt. Diese unmittelbare Titration läßt sich jedoch in Gegenwart von Bromidionen gut durchführen, d. h., wenn die Messung der Peroxydisulfationen — durch Beförderung der Hydrolyse — auf die Messung von Caroscher Säure bzw. auf die von Brom zurückgeführt wird. Es bedarf keiner besonderen Betonung, daß während der unter Erwärmung vorgenommenen Titration leicht Bromverluste eintreten können. Wird jedoch die Konzentration des Kaliumbromids hoch genug gewählt (mindestens 2 g je Probe), so bleibt der Verlust an Brom — ungeachtet des Erwärmens — so niedrig, daß der hierdurch bedingte Fehler nicht in Betracht kommt.

Die drei Stoffe nebeneinander könnten auf Grund der vorangehend beschriebenen Reaktionen bestimmt werden, wenn man eine entsprechende Indikation des Endpunktes fände. Unter den leicht zugänglichen Redoxindikatoren (sie besitzen in der Regel ein Umschlagspotential positiver als 1,0 V) werden diejenigen, die auch unter der Wirkung der Arsenitionen reduziert werden, durch Peroxyverbindungen nicht oder nicht reversibel oxydiert. Diejenigen Redoxfarbstoffe hingegen, deren Umschlagspotential unterhalb 1,0 V liegt, und die durch die einzelnen Peroxyverbindungen oxydiert werden, sind durch Arsenitionen nicht reduzierbar. Infolge dieser Verhältnisse wurden auch andere Möglichkeiten der Indikation in Betracht gezogen, um eine Methode für die Durchführung der Titration zu finden.

Polarographische und amperometrische Methode

Nach den spärlichen Angaben der Literatur können Wasserstoffperoxyd und Peroxydisulfat nebeneinander polarographisch bestimmt werden, da zwischen den Halbstufenpotentialen eine hinreichende Differenz besteht. Die Peroxyschwefelsäure wird indessen bei der nämlichen Spannung wie das Peroxydisulfat reduziert [8]. Aus diesem Grunde ist allein ihre Gesamtmenge bestimmbar. Unter geeigneten Bedingungen lassen sich jedoch alle drei Peroxyverbindungen polarographisch bestimmen. Hierüber, sowie über die Möglichkeit einer amperometrischen Endpunktindikation wird in nächster Zukunft berichtet.

Die potentiometrische Endpunktindikation

Zur Prüfung der Möglichkeiten einer potentiometrischen Endpunktindikation soll das elektrochemische Verhalten der einzelnen Peroxyverbindungen der Reihe nach untersucht werden.

Nach BOCKRIS und OLDFIELD [9] beträgt das Potential des Wasserstoffperoxyds :

$$E = 0,83 - 0,059 \text{ pH} \quad (1)$$

Aus dieser Formel folgt, daß das Potential von der Wasserstoffperoxydkonzentration unabhängig ist. Aus den Zahlenwerten geht hervor, daß das Potential des Wasserstoffperoxyds nicht viel positiver als das der arsenigen Säure ist. Dies ist der Grund, warum die Reaktion zwischen dem Wasserstoffperoxyd und der arsenigen Säure in sauren Medien äußerst langsam vor sich geht. Wird die Reaktion durch Katalysatoren beschleunigt, so ist am Endpunkt trotzdem kein auswertbarer Potentialsprung zu beobachten. Deshalb kann das Wasserstoffperoxyd mit Hilfe von arseniger Säure potentiometrisch nicht bestimmt werden.

Bezüglich des Potentials der Caroschen Säure wurde vor kurzem folgende Relation gefunden [10] :

$$E = 1,61 + 0,0591 \log \frac{[\text{H}_2\text{SO}_5]^{5/2} [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}_2]^{5/2}} \quad (2)$$

Wie ersichtlich, hängt das Potential in hohem Maße von der Konzentration des Wasserstoffperoxyds ab. Liegt ein hoher Überschuß an Wasserstoffperoxyd vor, so ist das Potential einer in die Lösung getauchten Platinelektrode kaum oder überhaupt nicht positiver als das einer Wasserstoffperoxydlösung, die keine Peroxyschwefelsäure enthält. Obwohl die Reaktion zwischen der arsenigen Säure und der Caroschen Säure ziemlich schnell vor sich geht, wird aus dem vorerwähnten Grunde am Endpunkt doch kein auswertbarer Potentialsprung erhalten. Mit einem stärkeren Reduktionsmittel als die arsenige Säure, so z. B. mit Jodwasserstoff oder Zinn(II)-chlorid kann die Titration der Peroxyschwefelsäure schon durchgeführt werden (MÜLLER und HOLMER [11]). In diesem Zusammenhang möchten wir auf eine Beobachtung dieser Autoren hinweisen. Wie aus Abb. 31 der zitierten Arbeit zu ersehen ist, wurde am Endpunkt ein ausreichender Potentialsprung erhalten. Nach den Zahlenangaben entspricht dieses Potential dem Potential des Systems Jodid-Jod, obwohl es negativer ist als das Potential des anwesenden Wasserstoffperoxyds. Das Potential des Systems Jodid-Jod kommt neben dem Wasserstoffperoxyd offenbar aus dem Grunde zur Geltung, weil die Redoxkapazität des reversiblen Systems Jodid-Jod die des irreversiblen Systems

Peroxyschwefelsäure bzw. Wasserstoffperoxyd beträchtlich übertrifft. Dieses Verhalten ist bei den Peroxyverbindungen allgemein zu beobachten.

Auf Grund der Relation [2] kann auch unsere folgende Beobachtung leicht gedeutet werden. Wird die Titration einer Wasserstoffperoxyd und Peroxyschwefelsäure enthaltenden Lösung in Gegenwart von Osmiumsäure vorgenommen, so wird die in Abb. 1 dargestellte Kurve erhalten. Die dargestellte Maximumkurve verdankt ihre Existenz der interessanten Gestaltung der

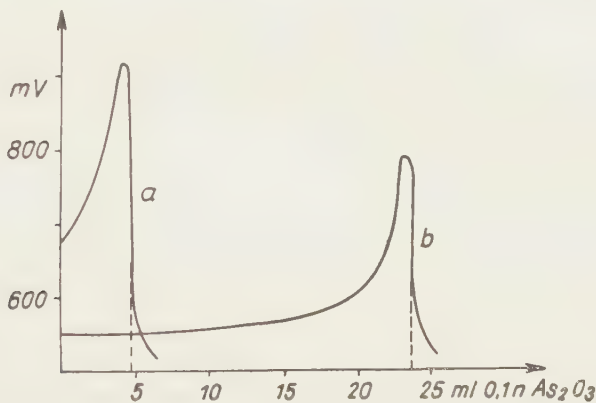


Abb. 1

Reaktionsgeschwindigkeitsverhältnisse. Die auch in unkatalysiertem Zustande ziemlich große Geschwindigkeit der Reaktion zwischen der arsenigen Säure und Peroxyschwefelsäure wurde durch die Osmiumsäure nur in geringem Maße erhöht, wobei die sonst äußerst langsam verlaufende Reaktion zwischen dem Wasserstoffperoxyd und der arsenigen Säure unmeßbar beschleunigt wurde. Demgemäß reagiert bei der Titration in erster Linie das Wasserstoffperoxyd mit dem Arsenit, und ein beträchtlicher Teil der Peroxyschwefelsäure bleibt zurück. Aus diesem Grunde wird das Potential — wie dies auch aus der Gleichung klar hervorgeht — mit dem Fortschreiten der Titration immer positiver. Nachdem das gesamte Wasserstoffperoxyd durch die arsenige Säure reduziert wurde, tritt nun die Carosche Säure in Reaktion, und die vollständige Reduktion wird durch einen scharfen Potentialsprung indiziert. Im Sinne von Kurve *b*, in Abb. 1, kann die Titration noch bei einem zehnfachen Überschuß an Wasserstoffperoxyd durchgeführt werden. Selbstredend können unter diesen Bedingungen Wasserstoffperoxyd und Peroxyschwefelsäure nicht nebeneinander bestimmt werden und es ist allein ihre Gesamtmenge, die sich ermitteln läßt.

Unseren erwähnten Ergebnissen [10] gemäß sind die Peroxydisulfationen einer Potentialbestimmung unfähig und aus diesem Grunde kommt auch die potentiometrische Endpunktindikation nicht in Frage. Das in den Per-

oxydisulfatlösungen meßbare, verhältnismäßig positive Potential wird durch die Peroxyschwefelsäure erzeugt, die infolge von Hydrolyse in geringen Mengen stets anwesend ist. Wird die Lösung mit irgendeinem Reduktionsmittel versetzt, so nimmt das Potential nach der Reduktion der in der Lösung vorhandenen Peroxyschwefelsäure sofort ab und beginnt erst nach Neubildung der Caroschen Säure wieder anzusteigen. Mit Hilfe von stärkeren Reduktionsmitteln — so z. B. mit Chrom(II)- und Titan(III)-lösungen — die die Peroxydisulfationen unmittelbar reduzieren, kann die potentiometrische Titration selbstredend durchgeführt werden.

Die dead-stop Methode

Die mit zwei polarisierten Platinelektroden arbeitende 'dead-stop' Methode kann bei niedriger Polarisationsspannung nicht angewendet werden, da unter den untersuchten Verbindungen allein das Wasserstoffperoxyd zur Depolarisation der Elektroden fähig ist. Bei Anwendung einer Polarisationsspannung, die gleich oder höher als etwa 500 mV ist, wird nicht allein das Wasserstoffperoxyd, sondern auch die Peroxyschwefelsäure eine Depolarisation bedingen, demgemäß können durch Anwendung der bereits erwähnten Reaktionsbeschleunigungen beide Stoffe mit arseniger Säure titriert werden. Die Messung der Peroxydischwefelsäure wird jedoch nicht einmal hierdurch ermöglicht.

Verwendung eines Pt—C Elektrodenpaares

Neben der dead-stop Methode wurde unter den eine noch einfachere praktische Lösung bedeutenden Elektrodenpaar-Systemen das Elektrodenpaar Pt—C als das geeignetste gefunden. Als C-Elektrode wurde das Kohlenstoffstäbchen eines Leclanché-Trockenelements verwendet, während die zweite Elektrode aus einer Pt-Spirale bestand. Um einen wohldefinierten Strom zu erhalten, empfiehlt es sich, die C-Elektrode erst mit konzentrierter Salpetersäure zu behandeln bzw. nach Gebrauch darin aufzubewahren. Die C-Elektrode ist — besonders nach Vorbehandlung mit Salpetersäure — genügend positiv und weist während der Titration ein praktisch konstantes Potential auf. Die Pt-Elektrode folgt dabei der durch die Änderung der Zusammensetzung der Lösung bedingten Potentialänderung ohne Trägheit. Im Laufe der Titration tritt zwischen den beiden Elektroden eine Potentialdifferenz von 50—200 mV auf, die einen Strom von 2—20 μ A erzeugt.

In Gegenwart von reiner Peroxyschwefelsäure tritt ein anodischer (negativer) Strom auf (die Pt-Elektrode bildet den positiven Pol), der unter der Wirkung der arsenigen Säure abnimmt. Im Moment des Verbrauchs der Per-

oxyschwefelsäure durch die Reduktion beträgt die Stromstärke Null, während in Gegenwart eines Überschusses an arseniger Säure ein positiver Strom entsteht (die Pt-Elektrode ist in Bezug auf die C-Elektrode negativ). Bei Verwendung eines Mittelskalen-Mikroampermeters kann der Endpunkt leicht und scharf beobachtet werden.

Titration des Wasserstoffperoxyds

Wird die Reaktion mit Osmiumsäure beschleunigt, so kann die Titration des Wasserstoffperoxyds mit Hilfe eines Pt—C-Elektrodenpaares ebenfalls durchgeführt werden. Da hierbei die Pt-Elektrode negativer als die C-Elektrode ist, erhalten wir einen kathodischen (positiven) Strom, der mit der Abnahme der Wasserstoffperoxydkonzentration abnimmt, und am Endpunkt Null beträgt. Unter der Wirkung eines Arsenitüberschusses — da hierbei die Potentialverhältnisse unverändert bleiben — tritt ein, der Arsenitkonzentration nahezu proportionaler kathodischer Strom auf. Bei der Darstellung der i —ml Kurve wird eine V-Form erhalten.

Bestimmung der Gesamtmenge an Wasserstoffperoxyd und Peroxyschwefelsäure

Da Wasserstoffperoxyd und Peroxyschwefelsäure unter den Anwendungsbedingungen unendlich langsam reagieren, wird in Abhängigkeit von dem Konzentrationsverhältnis $[H_2O_2]/[H_2SO_5]$ ein positiver oder negativer Strom erhalten, da die Carosche Säure einen anodischen, das Wasserstoffperoxyd hingegen einen kathodischen Strom liefert. In Gegenwart des Osmiumtetroxyd-Katalysators reagiert — wie bereits darauf hingewiesen wurde — bei der Titration mit arseniger Säure vorerst das Wasserstoffperoxyd. Wenn somit zu Beginn der Titration infolge des hohen Überschusses an Wasserstoffperoxyd ein kathodischer Strom beobachtet wird, nimmt der Strom im Laufe der Titration mit der arsenigen Säure immer mehr ab, sodann kehrt die Richtung des Stromes um, und es nimmt der anodische Strom bis zum völligen Verschwinden des Wasserstoffperoxyds zu. Bei weiterer Titration — da diesmal allein die Carosche Säure anwesend ist — kann die bereits beschriebene Änderung beobachtet werden. Wenn zu Beginn ein anodischer Strom auftritt, so wird er unter der Wirkung der arsenigen Säure — da hierbei die Konzentration des Wasserstoffperoxyds immer mehr abnimmt — eine Zeitlang zunehmen, um nach Durchschreiten eines Maximums bei der weiteren Titration abzunehmen und am Endpunkt ganz zu verschwinden. Unter der Wirkung eines Überschusses an arseniger Säure wird ein kathodischer Strom erzeugt.

Es sei bemerkt, daß sowohl bei der Bestimmung des Wasserstoffperoxyds wie auch bei der Bestimmung der Gesamtmenge an Wasserstoffperoxyd

und Peroxyschwefelsäure die Endpunktindikation mit Hilfe des Elektrodenpaars Pt—C durch die Gegenwart von Bromidionen verhindert wird. Unter der Wirkung der Bromidionen sinkt der Strom auf einen minimalen Wert ab, und eine irgendwie merkliche Änderung der Stromstärke kann selbst nach Überschreiten des Endpunktes nicht beobachtet werden. Der Grund hierfür besteht nach unserer Meinung darin, daß der kathodische Strom des Wasserstoffperoxyds durch den anodischen Strom des Broms, das unter der Wirkung der Peroxyverbindungen freigesetzt wurde, kompensiert wird. Das in geringen Mengen freigesetzte Brom vermag nämlich mit dem Wasserstoffperoxyd nicht zu reagieren, noch kann es mit der Arsenitmeßlösung in Reaktion treten, da doch in Gegenwart von Osmiumsäure die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen der arsenigen Säure und den Peroxyverbindungen die der Reaktion zwischen der arsenigen Säure und Brom weit übertrifft. Der Umstand, daß bereits einige mg Kaliumbromid genügen, um einen Stromabfall herbeizuführen, weist darauf hin, daß bezüglich der Potentialbestimmung in erster Linie das reversible System Bromid-Brom hoher Redoxkapazität, auf Kosten der Peroxyverbindungen, zur Geltung gelangt.

Enthält jedoch die zu bestimmende Lösung einen, die Reaktion zwischen den Peroxyverbindungen und Bromidionen beschleunigenden Katalysator, z. B. Molybdationen, so kann die Endpunktindikation mit Hilfe des Elektrodenpaars Pt—C — wie es später noch behandelt wird — ohne jede Schwierigkeit vorgenommen werden. Der Grund hierfür liegt darin, daß es sich diesmal eigentlich um eine Reaktion zwischen arseniger Säure und Brom handelt.

Die Titration der Peroxydisulfationen kann selbst durch die Anwendung eines Elektrodenpaars Pt—C nicht unmittelbar gelöst werden. Wollen wir die Bestimmung der Peroxydisulfationen durchführen, so muß die Messung auf die Reaktion zwischen Brom und arseniger Säure zurückgeführt werden.

Es wurde bei der Behandlung des Verhaltens der Peroxyverbindungen erwähnt, daß sich eine Möglichkeit bietet, die Messung aller drei Peroxyverbindungen auf die Reaktion zwischen Brom und arseniger Säure zurückzuführen. In diesem Falle läßt sich aber die dead-stop Methode ebensogut wie das System Pt—C zur Indikation des Endpunktes verwenden. Wird die Lösung, die alle drei Stoffe enthält, mit Bromidionen versetzt, so wird die Peroxyschwefelsäure Brom freisetzen, das mit arseniger Säure titriert werden kann. Bei der Titration nach der dead-stop Methode wird der Endpunkt durch den plötzlichen Abfall des Stromes, bei der Verwendung der Elektrodenpaars Pt—C durch das Verschwinden des anodischen Stromes und anschließende Umwandlung in kathodischen Strom indiziert. Nach Messung der Peroxyschwefelsäure wird die Lösung mit Osmiumsäure und Molybdationen versetzt, worauf das Wasserstoffperoxyd gemessen wird. In diesem Fall wird die arsenige Säure mit dem Wasserstoffperoxyd in dreierlei Weise reagieren:

1. unter der katalytischen Wirkung der Osmiumsäure, wobei diese Reaktion die größte Geschwindigkeit besitzt, 2. unter der katalytischen Wirkung der Molybdationen, 3. durch die Peroxymolybdänsäure—Bromid-Reaktion, die zur Indizierung des Endpunkts der Reaktion erforderlich ist. Der Endpunkt wird ebenso wie bei der Messung der Peroxyschwefelsäure indiziert.

Nach der Messung des Wasserstoffperoxyds wird die Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure angesäuert, auf eine Temperatur von 60—70° C erwärmt und die Menge des Kaliumbromids erhöht. Während der Erwärmung findet eine Hydrolyse in Peroxyschwefelsäure statt, wodurch Brom freigesetzt wird, das mit arseniger Säure gemessen werden kann. Bei dieser Titration muß darauf geachtet werden, daß durch eine hinreichend schnelle Titration jegliche Bromverluste vermieden werden.

Es gibt indessen auch eine zweite Möglichkeit der Bestimmung. In diesem Falle müssen wir allerdings mit zwei Proben operieren. In der ersten Probe wird, auf die bereits beschriebene Weise, die Peroxyschwefelsäure gemessen, während in der zweiten Probe die Gesamtmenge an Peroxyschwefelsäure und Wasserstoffperoxyd bestimmt wird. Hierauf wird in der nämlichen Probe die Peroxydischwefelsäure gemessen. Für diese Bestimmung gilt somit folgende Arbeitsvorschrift:

Erforderliche Reagentien:

0,1n Arsenit Meßlösung,
0,01m Osmiumsäure, in 0,1n H_2SO_4 ,
5%ige Ammoniummolybdatlösung,
Kaliumbromid.

A) Bestimmung aus einer Einwaage

Es wird eine entsprechende Menge aus der Lösung, die alle drei Stoffe enthält, eingewogen und die Azidität der Lösung durch Versetzen mit Schwefelsäure auf 1—2n eingestellt. Hierauf wird etwas Kaliumbromid in die Lösung gegeben, und die Peroxyschwefelsäure mittels Bromidionenkatalyse mit arseniger Säure titriert. Nach Messung der Peroxyschwefelsäure wird die Lösung mit weiteren 2 g Kaliumbromid, 2 Tropfen Osmiumsäure und 1—2 ml Ammoniummolybdatlösung versetzt und das Wasserstoffperoxyd mit arseniger Säure gemessen. Im Laufe der Titration bleibt die gebildete Peroxymolybdänsäure bis in die Nähe des Endpunkts erhalten, und infolge ihre gelben Farbe wird eine Übertitrierung leicht vermieden. Nach der Messung des Wasserstoffperoxyds wird die Lösung mit so viel 50%iger Schwefelsäure versetzt, bis die Azidität der Lösung in bezug auf das Endvolumen 20—25 % beträgt. Hierauf wird auf eine Temperatur von 60—70° C erwärmt. Unter Wirkung der Erwärmung wird die Reaktion hinreichend beschleunigt, um das durch

Peroxydisulfationen freigesetzte Brom mit Arsenit kontinuierlich titrieren zu können. Die Endpunktsindikation kann bei allen drei Titrationen mit Hilfe der dead-stop Methode (Polarisationsspannung: 150–200 mV) oder aber mit Hilfe des Elektrodenpaars Pt—C erfolgen. In beiden Fällen dient das System Bromid-Brom als Depolarisator.

B) Bestimmung der drei Stoffe aus 2 Einwaagen

Die Azidität der zu untersuchenden Proben wird mit Schwefelsäure auf 1–2n eingestellt. Anschließend wird die eine Probe mit Kaliumbromid versetzt und die Messung der Peroxyschwefelsäure durchgeführt. Die zweite Probe wird hierauf mit zwei Tropfen Osmiumsäure als Katalysator versetzt und die Gesamtmenge an Wasserstoffperoxyd und Peroxyschwefelsäure mit arseniger Säure gemessen. Nach der Titration wird dieselbe Lösung mit 2 g Kaliumbromid versetzt, und der Gehalt an Schwefelsäure mit Hilfe einer 50%igen Lösung auf 20–25% erhöht. Die Probe wird nun auf 60–70° C erwärmt, und die Bestimmung der Peroxydisulfationen nach Vorschrift A vorgenommen. Zur Endpunktsindikation wird bei allen drei Titrationen das Elektrodenpaar Pt—C angewendet.

Die zur Kennzeichnung der Genauigkeit der Bestimmung dienenden Daten wurden in Tabelle I zusammengefaßt. Wie aus dieser ersichtlich, kann die unmittelbare Bestimmung mittels arseniger Säure mit einer Fehlergrenze von 0,1–0,2 % durchgeführt werden. Die bestimmbare Stoffmenge entspricht der Gesamtoxydationskapazität von 2–45 mg O₂.

Tabelle I

Einwaage 0,1 n ml			Gefunden 0,1 n ml			Differenz 0,1 n ml		
H ₂ O ₂	H ₂ SO ₅	H ₂ S ₂ O ₈	H ₂ O ₂	H ₂ SO ₅	H ₂ S ₂ O ₈	H ₂ O ₂	H ₂ SO ₅	H ₂ S ₂ O ₈
5,84	2,90	9,63	5,85	2,91	9,62	0,01	0,01	0,01
5,84	5,80	9,79	5,84	5,81	9,79	0,00	0,01	0,00
10,92	5,80	9,79	10,90	5,81	9,80	0,02	0,01	0,01
10,92	7,25	13,70	10,94	7,27	13,72	0,02	0,02	0,02
10,92	7,25	2,27	10,94	7,25	2,26	0,02	0,00	0,01
10,16	2,90	3,94	10,17	2,91	3,93	0,01	0,01	0,01
6,08	7,25	3,94	6,08	7,26	3,94	0,00	0,01	0,00
6,08	3,40	3,94	6,08	3,40	3,93	0,00	0,00	0,01
6,08	14,50	3,94	6,06	14,49	3,94	0,02	0,01	0,00
6,08	14,50	9,79	6,07	14,49	9,80	0,01	0,01	0,01

Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß unser Verfahren auch zur Bestimmung anderer Peroxyverbindungen geeignet ist. So können z. B. mit Hilfe des entwickelten Verfahrens Wasserstoffperoxyd und Peroxyessigsäure, ferner Wasserstoffperoxyd und Peroxyphosphorsäuren nebeneinander bestimmt werden. Hierfür sprechen die Daten der Tabelle II.

Tabelle II

Einwaage 0,1 n ml			Gefunden 0,1 n ml			Differenz 0,1 n ml		
H ₂ O ₂	CH ₃ COOOH	H ₃ PO ₅	H ₂ O ₂	CH ₃ COOOH	H ₃ PO ₅	H ₂ O ₂	CH ₃ COOOH	H ₃ PO ₅
8,40	4,56	—	8,41	4,56	—	0,01	0,00	—
8,40	5,14	—	8,40	5,16	—	0,00	0,02	—
12,60	5,14	—	12,61	5,14	—	0,01	0,00	—
12,60	10,28	—	12,59	10,29	—	0,01	0,01	—
12,60	10,28	—	12,58	10,30	—	0,02	0,02	—
6,20	—	4,50	6,19	—	4,50	0,01	—	0,00
6,20	—	4,50	6,19	—	4,50	0,01	—	0,00
8,50	—	4,50	8,50	—	4,51	0,00	—	0,01
8,50	—	9,00	8,49	—	9,01	0,01	—	0,01
12,20	—	9,00	12,18	—	9,01	0,02	—	0,01

ZUSAMMENFASSUNG

Die Bestimmung von H₂O₂, H₂SO₅ und H₂S₂O₈ nebeneinander wird mit Hilfe von arseniger Säure folgendermaßen vorgenommen:

1. *Bestimmung aus einer Einwaage:* Die 1–2n schwefelsaure Lösung der zu bestimmen Stoffe wird mit 0,1–0,2 g KBr versetzt und die Titration der H₂SO₅ mit arseniger Säure durchgeführt. Sodann werden der Lösung weitere 2 g KBr, 2 Tropfen 0,01 m OsO₄ und 1–2 ml einer 5%igen Ammoniummolybdatlösung als Katalysator zugefügt und das Wasserstoffperoxyd gemessen. Schließlich wird die Lösung auf eine Temperatur von 60–70° C erwärmt, der Säuregehalt der Lösung auf 20–25% erhöht, und die Bestimmung der H₂S₂O₈ durchgeführt. Bei allen drei Titrationen wird der Endpunkt mit Hilfe von polarisierten Pt-Elektroden oder mit einem Elektrodenpaar Pt–C indiziert.

2. *Bestimmung aus 2 Einwaagen:* In der ersten Probe wird auf die oben beschriebene Weise die Bestimmung der H₂SO₅ vorgenommen. Die zweite Probe wird mit 2 Tropfen Osmiumsäure versetzt, und die Gesamtmenge an H₂SO₅ und H₂O₂ gemessen. Schließlich wird in der gleichen Probe die Bestimmung der H₂S₂O₈ nach der oben angegebenen Vorschrift durchgeführt. Der Endpunkt wird mit Hilfe eines Elektrodenpaares Pt–C indiziert.

Das entwickelte Verfahren eignet sich auch zur Bestimmung von anderen Peroxyverbindungen (z.B. Peroxyessigsäure, Peroxyphosphorsäuren usw.).

LITERATUR

1. L. J. CSÁNYI und F. SOLYMOSI: Acta Chim. Hung. **13**, 257 (1958). bzw. Z. anal. Chem. **142**, 423 (1954).
2. Zur Zeit unveröffentlichte Untersuchungen.
3. H. PALME: Z. anorg. Chem. **112**, 97 (1920).
4. E. PUNGOR, E. SCHULEK und J. TROMPLER: Acta Chim. Hung. **4**, 423 (1954).
5. E. SCHULEK, E. PUNGOR und J. TROMPLER: Acta Chim. Hung. **4**, 445 (1954).
6. K. GLEU: Z. anorg. Chem. **195**, 61 (1931).
7. H. GALIBA, L. J. CSÁNYI und Z. G. SZABÓ: Z. anorg. Chem. **287**, 152 (1956).

8. I. M. KOLTHOFF und I. K. MILLER: J. Am. Chem. Soc. **73**, 3055 (1951).
9. J. O'M. BOCKRIS und L. F. OLDFIELD: Trans. Faraday Soc. **51**, 249 (1955).
10. L. J. CSÁNYI: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **8**, 407 (1957); bzw. Naturwiss. **43**, 33 (1956).
11. H. MÜLLER und G. HOLDER: Z. anal. Chem. **84**, 410 (1931).

DATA TO THE ANALYSIS OF PEROXY COMPOUNDS, V.

Direct determination of peroxy compounds with arsenious acid in the presence of each other

L. J. CSÁNYI and F. SOLYMOSSI

(Institute for Inorganic and Analytical Chemistry, University, Szeged)

Received November 30, 1957

S u m m a r y

Hydrogen peroxide, peroxysulphuric acid (Caro's acid) and peroxydisulphuric acid can directly be determined by arsenious acid as titrant, using one of the following methods.

1. *Determination in one sample.* In order to determine H_2SO_5 , 0,1—0,2 g of KBr as selective catalyst is added to the acidic (1—2 N H_2SO_4) solution and then titrated with arsenious acid. After titration, 2 g of KBr, 2 drops of 0,01 M OsO_4 as well as 1—2 ml of 5% ammonium molybdate are added and the content of H_2O_2 measured. Finally, the concentration of H_2SO_4 is increased up to 20—25%, the solution heated to 60—70° and $H_2S_2O_8$ determined. The end points in all cases are detected with polarized Pt electrodes or with an electrode pair Pt-C.

2. *Determination in two samples.* In the first sample the content of H_2SO_5 is measured as described above. In another sample, the combined amount of H_2SO_5 and H_2O_2 is determined in the presence of 2 drops of OsO_4 catalyst. Then $H_2S_2O_8$ is measured in the same sample as under 1. The end points are indicated with the aid of an electrode pair Pt-C.

The method can also be applied to the analysis of other peroxy compounds (as peroxyacetic acid, peroxyphosphoric acids).

ДАННЫЕ К АНАЛИТИКЕ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, V.

Непосредственное определение перекисных соединений в смеси с помощью титрованного раствора мышьяковистой кислоты

Л. Й. ЧАНИ и Ф. ШОЛЬМОШИ

(Институт неорганической и аналитической химии Университета, г. Сегед.)

Поступило 30 ноября 1957 г.

Р е з ю м е

Определение H_2O_2 , H_2SO_5 и $H_2S_2O_8$ в смеси с помощью мышьяковистой кислоты проводится следующим образом:

1. *Определение из одной навески:* К определяемому раствору, содержащему 1—2 н. серную кислоту, прибавляют 0,1—0,2 г KBr и проводят титрование H_2SO_5 мышьяковистой кислотой. Затем к раствору прибавляют 2 г KBr, 2 капли 0,01 м OsO_4 и 1—2 мл 5%-го раствора молибдата аммония, после чего проводят определение H_2O_2 . Наконец нагревают раствор до 60—70°, повышают его кислотность до 20—25%-ов и проводят определение $H_2S_2O_8$. При всех трех титрованиях сигнализация конечной точки осуществляется помощью поляризованных платиновых электродов, или же помощью электродов Pt-C.

2. *Определение из двух навесок:* В первой пробе проводят определение H_2SO_5 вышеуказанным способом. Во второй пробе после прибавления 2 капель OsO_4 определяют суммарное количество H_2SO_5 и H_2O_2 . Наконец, в этой же пробе, согласно вышеуказанному, проводят определение $H_2S_2O_8$. Сигнализация конечной точки титрования осуществляется помощью электродов Pt-C.

Данный метод является подходящим и для определения иных перекисных соединений (например перуксусной кислоты, перфосфорных кислот).

László J. CSÁNYI }
Frigyes SOLYMOSSI } Szeged, Beloiannis tér 7.

ÜBER REGELMÄSSIGKEITEN EINIGER PHYSIKALISCHER EIGENSCHAFTEN DER ELEMENTE IM PERIODISCHEN SYSTEM

I. NÁRAY-SZABÓ

(Chemisches Zentralforschungsinstitut der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 5. Februar 1958.*

Bekanntlich besteht zwischen dem Atomvolumen (V), Schmelzpunkt (F_p) und Siedepunkt (K_p) der Elemente, bzw. ihrer Ordnungszahlen ein periodischer Zusammenhang, der bereits öfters erörtert wurde. Bisher war es aber nicht möglich, dieses Problem durchgreifend zu diskutieren, da die Daten zahlreicher seltenerer Elemente noch nicht bekannt, andere Elemente dagegen noch nicht in genügend reinem Zustande dargestellt waren, um zuverlässige Daten zu erhalten. Die Schmelzpunkte von seltenen Erdmetallen (Lanthaniden), weiterhin von Sc, Y, La, Ac, Pa, U, Np, Pu und Am, sowie von Ti, V, Cr, Zr, Hf, Th, Ra und Po konnten nur in den letzten Jahre mehr oder weniger verläßlich bestimmt werden. Die Werte der Siedepunkte — abgesehen von den Elementen mit niedrigem Siedepunkt — beginnen erst jetzt zu erscheinen, doch können diese Daten noch lange nicht als endgültig betrachtet werden. Andererseits kann das spezifische Gewicht und damit das Atomvolumen der Elemente bereits an Proben von einigen Mikrogrammen mittels der röntgenographischen Methode sehr zuverlässig und präzise gemessen werden, daher ist es heute möglich, die Kurve der Atomvolumina — von einigen, in elementarem, festem Zustande noch nicht dargestellten Elementen abgesehen — genau aufzuzeichnen.

Im folgenden diskutieren wir den qualitativen Gang der Atomvolumina, des Schmelzpunktes und Siedepunktes, da für eine quantitative Behandlung, wenn wir einige Exaktheit beanspruchen, unserer Überzeugung nach die Zeit noch nicht gekommen ist.

In den meisten diesbezüglichen Diskussionen wird außer acht gelassen, daß die Kristallgittertypen der Elemente auf dem ganzen Gebiet des periodischen Systems äußerst bunt variieren; der Grund dafür ist noch unbekannt. Andererseits werden obige Konstanten dadurch in hohem Masse beeinflusst.

Die Grundlage unserer Diskussion ist die bekannte, doch meist nicht genügend beachtete Tatsache, daß alle chemischen Stoffe — also auch die Elemente — in eine der vier großen Gruppen gehören, d. h.

* Vorgelegt von Z. G. SZABÓ am 30. Mai 1958.

- a) Ionengitter,
- b) Atomgitter,
- c) Molekülgitter oder
- d) metallische Gitter

bilden. Natürlicherweise können unter den Elementen Ionengitter nicht vorkommen, die Vertreter der übrigen drei Gruppen sind jedoch vorzufinden.

1. Atomvolumen

Zeichnen wir das Atomvolumen der Elemente (also das Volumen eines Grammatoms in ccm) als Funktion der Ordnungszahl auf, so ist in jeder Periode vom anfänglichen Maximum ein Absinken, dann von dem in der Mitte befindlichen Minimum angefangen ein neuerliches Ansteigen (Abb. 1) ersicht-

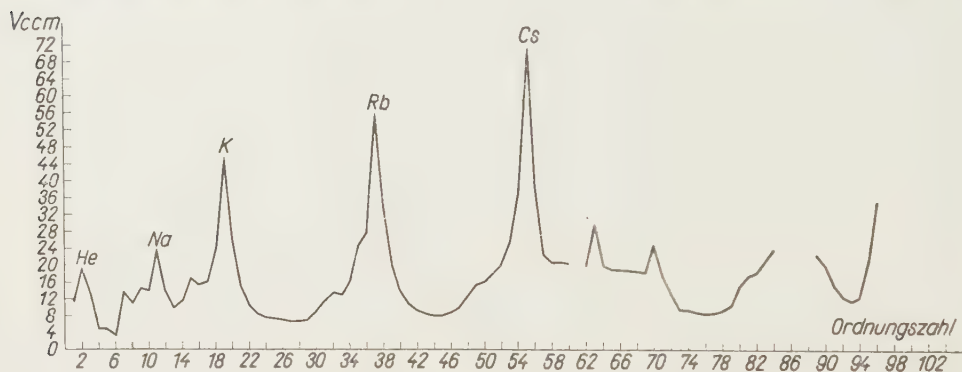


Abb. 1. Atomvolumina der Elemente als Funktion der Ordnungszahl

lich. Die Maxima liegen — vom Li abgesehen — immer bei den Alkalimetallen. Auch das feste He zeigt ein Maximum, das aber mit den einzigartigen Eigentümlichkeiten dieses Elementes [1] im Zusammenhang steht; seine Atome stoßen einander nämlich so stark ab, daß die schwachen Anziehungskräfte zwischen den Dipolen ganz in den Hintergrund geraten. Helium ist daher sogar bei den tiefsten erreichbaren Temperaturen nur durch erhöhten Druck zur Kristallisation zu zwingen. Dagegen ist die Kompressibilität des festen Heliums äußerst groß.

Die Kurve der Atomvolumina zeigt in der ersten und zweiten Achterperiode zunächst ein bzw. zwei dazwischenliegende, kleine Maxima außer den Hauptmaxima. In den Achtzehnerperioden glättet sich die Kurve stark aus. In der ersten 32-er Periode erscheinen die Lanthaniden und in der letzten die Aktiniden, wodurch sich eine Lage ergibt, deren nähere Erörterung im weiteren stattfindet.

	I a	II a	III a	IV a	V a	VI a	VII a	VIII
V ccm Fp °C Kp °C Kd/Fp abs.	1 H M 11,22 -262 -253 1,82	<p>Die Zeichen nach den chemischen Symbolen der Elemente ge</p> <p>A : Atomgitter M : Molekülgitter, K.: dasselbe mit unendlichen Kette</p> <p>Metallische Gitter :</p> <p>F : flächenzentriertes kubisches, I : innenzentriertes T : tetragonales, KG : kubisches Gitter mit großer R : rhombisches, Rd : rhomboedrisches Gitter</p>						
V ccm Fp °C Kp °C Kp/Fp abs.	3Li I 13,00 180 1370 3,62	4Be H 11,85 1280 2970 2,12						
V ccm Fp °C Kp °C Kp/Fp abs.	11Na I 23,66 98 883 3,13	12Mg H 13,93 650 1105 1,50						
V ccm Fp °C Kp °C Kp/Fp abs.	19K I 45,40 63 763 3,08	20Ca F 25,86 850 1440 1,52	21Sc H 14,90 1570 2480 1,49	22Ti H 10,62 1668 3400 1,86	23V I 8,40 1700 3000 1,66	24Cr I 7,52 1905 2480 1,26	25Mn KG 7,35 1250 2050 1,53	26 Fe I 7,10 1535 2735 1,66
V ccm Fp °C Kp °C Kp/Fp abs.	37Rb I 55,75 39 696 3,10	38Sr F 33,74 757 1364 1,59	39Y H 20,46 1550 3023 1,81	40Zr H 14,00 1855 ~3000 1,61	41Nb I 10,82 2415 >3300 >1,33	42Mo I 9,40 2622 >4500 >1,65	43Tc H 8,60 — — —	44Ru H 8,13 2400 4110 1,79
V ccm Fp °C Kp °C Kp/Fp abs.	55Cs I 71,06 28 690 3,20	56Ba I 38,10 710 1638 1,94	57La* H 22,52 920 4230 3,77	72Hf H 13,40 2222 >3200 >1,39	73Ta I 9,64 3030 4200 1,36	74W I 9,55 3380 6000 1,72	75Re H 8,90 3170 5900 1,79	76Os H 8,53 2700 4400 1,93
V ccm Fp °C Kp °C Kp/Fp abs.	87Fr — — — —	88Ra — 960 — —	89Ac* F 22,4 1050 — —	90Th F 19,80 1845 4200 2,12	91Pa T 15,02 1600 — —	92U R 12,55 1130 3700 2,86		
V ccm Fp °C Kp °C Kp/Fp abs.	Lanthaniden :		57La H 22,52 920 4230 3,77	58Ce F 20,70 804 2927 2,98	59Pr H 20,80 935 3017 2,72	60Nd H 20,40 1024 3177 2,66	61Pm — 1300? 2700? 1,91?	62Sm Rd 19,92 1052 1627 1,43
V ccm Fp °C Kp °C Kp/Fp abs.	Aktiniden :		89Ac F 22,4 1050 — —	90Th F 19,80 1845 4200 2,12	91Pa T 15,02 <1600 — —	92U R 12,55 1130 3700 2,83	93Np R 11,60 640 — —	94Pu R 12,11 637 3500 4,03

elle I

unkte (K_p) und K_p/F_p (abs.)-Werte der Elemente

VIII	VIII	I b	II b	III b	IV b	V b	VI b	VII b	O
oben den Gittertyp an ; es bedeutet								1H M 11,22 —262 —253 1,82	2He M 19,50 —270,7 —268,9 1,73
n, S : dasselbe mit unendlichen Schichten									
kubisches, H: hexagonales Zelle				5B A 4,64 2050 2700 1,34	6C A 5,35 3700 4200 1,12	7N M 13,64 —210 —196 1,22	8O M 11,20 —219 —183 1,62	9F M 14,60 —218 —188 1,55	10Ne M 13,98 —249 —246 1,10
				13Al F 10,00 660 2450 2,92	14Si A 11,60 1420 2500 1,64	15P M 17,00 44 282 1,75	16S M 15,50 119 444 1,83	17Cl M 16,27 —102 —34 1,40	18Ar M 23,80 —189 —186 1,04
27Co H 6,63 1493 3185 1,76	28Ni F 6,60 1453 3000 1,90	29Cu F 7,12 1083 2595 1,84	30Zn H 9,08 420 907 1,56	31Ga R 11,78 30 1983 7,44	32Ge A 13,58 958 2428 2,19	33As S 13,08 817 625 —	34Se K 16,39 220 685 1,94	35Br M 24,68 —7 59 1,24	36Kr M 27,90 —157 —153 1,04
45Rh F 8,23 1960 3960 1,92	46Pd F 8,89 1552 3560 1,29	47 Ag F 10,27 961 2170 1,98	48Cd H 13,02 321 765 1,75	49In T 15,70 156 2087 5,50	50Sn T 16,30 232 2430 5,35	51Sb S 16,30 630 1440 1,90	52Te K 20,23 452 1090 2,29	53J M 25,70 114 184 1,18	54Xe M 37,16 —112 —107 1,03
77Ir F 8,61 2450 4350 1,94	78Pt F 9,15 1770 4010 2,24	79Au F 10,22 1063 2950 2,41	80 Hg Rd 14,80 —39 357 2,69	81Tl H 17,30 303 1457 3,00	82Pb F 18,25 327 1717 3,31	83Bi S 21,10 271 1560 3,37	84Po 23,0 254 960 2,34	85At — — — —	86Rn M — —71 —62 1,04
83Eu I 29,40 < 900 1423 1,54	64Gd H 19,96 1350 2727 1,98	65Tb H 19,26 1365 2527 1,71	66Dy H 19,00 1400 2327 1,56	67Ho H 18,78 1500 2327 1,47	68Er H 18,49 1520 2627 1,61	69Tm H 18,15 1600 2127 1,28	70Yb F 24,86 824 1523 1,64	71Lu H 17,76 1700 1923 1,12	
5Am 20,7 1200 — —	96Cm 34 — — —								

Die minimalen Atomvolumina der bei gewöhnlicher Temperatur stabilen Modifikationen, bzw. der beim Schmelzpunkt gemessenen Atomvolumina niedrigschmelzender Elemente liegen in der Mitte der Perioden, die Maxima dagegen bei den Alkalimetallen, die lediglich ein s-Valenzelektron in der äußersten Schale enthalten. Nicht so einfach ist die Charakteristik der Elemente mit minimalem Atomvolumen; B und Al enthalten in der äußersten Schale ($s^2 + p^1$)-Elektronen, Ni dagegen nach einer Achterschale ($d^8 + s^2$)-Elektronen. Ru ebenfalls ($d^7 + s^1$)-Elektronen und Os ebenso ($d^6 + s^2$)-Elektronen. Die Elektronenkonfiguration von Np ist nicht sicher bekannt. Chemisch sind Ru und Os analog; Co steht mit diesen in engstem Zusammenhang und sein Atomvolumen ist in der Tat kaum größer als das von Ni (ein derart geringer Unterschied kommt bei benachbarten Elementen sonst nie vor).

Die zahlenmäßigen Werte sind in Tabelle I zu sehen, in der die zu besprechenden Daten der Elemente zusammengefaßt sind.

Es ist interessant, die Atomvolumina der Lanthaniden und Aktiniden zu vergleichen. Wie aus Abb. 1 hervorgeht, ist die Kurve für diese beiden Gruppen nicht analog, es zeigt sich nicht einmal eine Ähnlichkeit. Das Atomvolumen der Lanthaniden nimmt mit der Ordnungszahl langsam linear ab, nur bei Eu bzw. Yb treten zwei scharfe Sprünge auf; diese wurden dadurch gedeutet, daß im Gitter dieser Metalle pro Atom lediglich zwei Valenzelektronen vorhanden sind, bei den übrigen Lanthaniden dagegen drei. Die Lanthanidenkontraktion wird durch die Zusammenziehung der äußersten Elektronenschale durch die schrittweise größer werdende Kernladung hervorgerufen. Vom Ac angefangen verringert sich dagegen das Atomvolumen stark bis zum Np, wo ein flaches Minimum liegt, beim Pu folgt eine geringe, beim Am eine etwa 72%ige und beim Cm wieder eine etwa 67%ige Erhöhung. Dieser Ablauf steht mit der auf kristallchemischer Grundlage gezogenen Folgerung von ZACHARIASEN [2] in völligem Einklang, wonach die mit der Ordnungszahl schnell abnehmenden Atomradien von Th, Pa und U für den Eintritt von Elektronen in eine d-Untergruppe charakteristisch sind, was das Vorhandensein von 5f-Elektronen in den oben erwähnten Metallen ausschließt. In Th gibt es 4, in Pa 5 und in U 6 Valenzelektronen, im Np entweder 6 Valenzelektronen und ein 5f-Elektron oder 7 Valenzelektronen und kein 5f-Elektron. Im Gitter des Np hat jedes Atom 4 nächste Nachbarn, mit denen es vorwiegend kovalente Bindungen bildet [3, 4].

Hätte Th eine mit der des Ce analoge Elektronenkonfiguration, dann könnte sein Atomvolumen kaum größer sein als das des ihm nachfolgenden Pa und des U. Die Atomvolumina von Ce, Pr und Nd sind der Reihe nach 20,70—20,80—20,40 cc, diejenigen von Th, Pa und U dagegen 19,85—15,02—12,50 cc. Von dem auf das U folgenden Np angefangen bis zum Cm zeigt sich eine stetige, starke Erhöhung, die Atomvolumina von Np, Pu, Am und

Cm sind der Reihe nach 11,60—12,11—20,75—34,7 ccm. Bei den Lanthaniden ist das Atomvolumen von 61 Pm unbekannt (dessen Analogon wäre Pu), die Atomvolumina von den nachfolgenden Sm, Eu und Gd sind der Reihe nach 19,92—29,40—19,96 ccm.

Die Atomvolumina der Aktiniden weisen also nicht darauf hin, daß bei diesen im metallischen Zustand die 5f-Untergruppe regelmäßig mit Elektronen aufgefüllt wäre. Man muß bemerken, daß hier zwischen den Energien der 5f- und der 6d-Elektronen die Unterschiede derart klein sind, daß bereits durch sehr geringe Energieaufnahme der Übergang eines Elektrons von einer Untergruppe in die andere ermöglicht wird und im *ionisierten Zustand* wahrscheinlich tatsächlich 5f-Elektronen in entsprechender Zahl vorhanden sind, worauf in Analogie mit den Lanthanidenionen die Verringerung der Ionenradien der Aktinidenionen hinweist.

2. Schmelzpunkt

Aus der Kurve der Schmelzpunkte in Abhängigkeit von der Ordnungszahl (Abb. 2) können mehrere interessante Regelmäßigkeiten abgelesen werden.

1. Die Hauptmaxima der Schmelzpunkt—Ordnungszahlkurve werden der Reihe nach von C, Si, Ge und Pb vertreten. Von dieser Reihe fehlt Sn, da verändert sich nämlich der Gittertyp und beim Pb tritt eine neue Veränderung

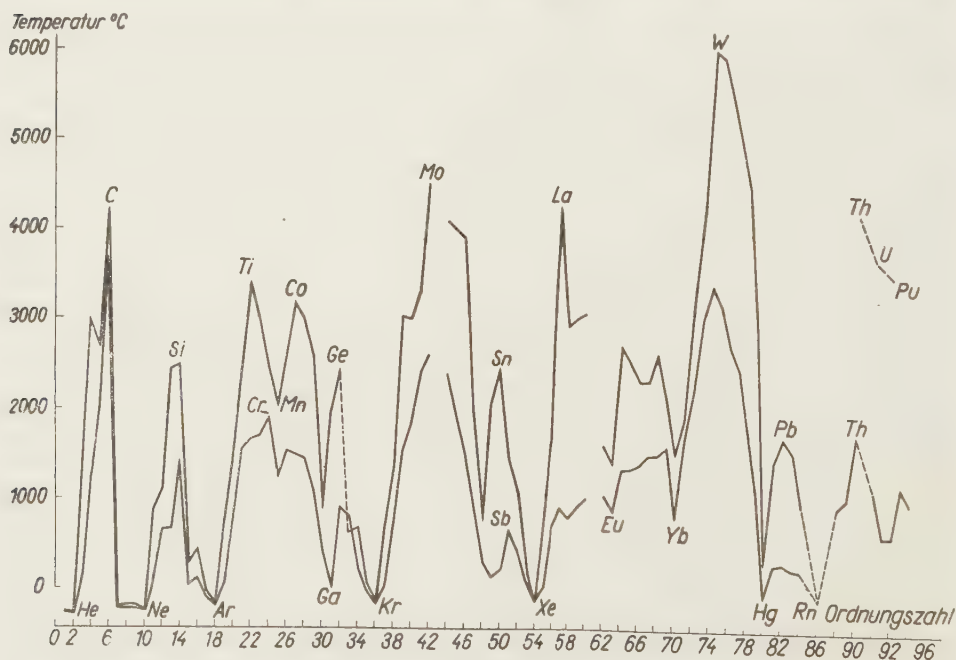


Abb. 2. Schmelzpunkte und Siedepunkte der Elemente als Funktion der Ordnungszahl

ein. Eine zweite Reihe von Hauptmaxima wird durch Cr, Mo und W gebildet ; auch von dieser Reihe fehlt das Endglied U, welches ein von den voranstehenden kubisch raumzentrierten Elementen verschiedenes, individuelles Gitter aufweist. Es kommen dann noch einige kleine Maxima vor (z. B. beim Sb), die wir hier nicht erörtern.

Aus dem Verlauf der Kurve ist ersichtlich, daß es keine einfache Gesetzmäßigkeit gibt, doch lassen sich bezüglich des Charakters der Elemente aus dem Schmelzpunkt sehr wichtige Schlüsse ziehen. Der Schmelzpunkt liegt umso höher, je stärker die zusammenhaltende Kraft der Atome ist, die durch die Wärmebewegung nur bei hoher Temperatur bezwungen werden kann.

Wenn ein Festkörper schmilzt, müssen die zwischen seinen Teilchen auftretenden ordnenden Kräfte überwunden werden. Handelt es sich dabei nur um VAN DER WAALSSche Kräfte, so wird zur Zustandsänderung nur wenig Energie beansprucht. Daher ist die Schmelzwärme bei Molekülgittern gering und der Schmelzpunkt niedrig. Typisch dafür sind die Edelgase, welche einatomige Molekülgitter bilden. Bei Molekülgittern mit mehratomigen Molekülen wächst die Anziehungskraft mit der Zahl der Atome im Molekül (Tab. II), daher steigt auch der Schmelzpunkt.

Tabelle II
Schmelzpunkt von Molekülgittern nach der Atomzahl

Einatomig	Zweiatomig	Vieratomig	Achtatomig	Kettenmol.	Schichtenmol.
—270 — —70°	—262 — +114°	+44°	119°	220—452°	271—817°
Edelgase	H, N, O, F, Cl, Br, J	P	S	Se, Te	As, Sb, Bi

Zwischen den Atomen der Atomgitter wirken unvergleichlich stärkere Kräfte quantenmechanischer Natur. Das sehen wir beim C, Si und Ge, die ein Diamantgitter besitzen und deren Schmelzpunkte die erste Reihe der Hauptmaxima der Kurve aufweisen. Auch der Schmelzpunkt des ebenfalls ein Atomgitter bildenden B ist sehr hoch, wenn auch niedriger als der des C. Nur diese vier Elemente haben ein Atomgitter ; wenn der Diamanttyp beim Sn durch eine starke Stauchung in Richtung der c-Achse deformiert wird, geht die Viererkoordination des Diamantgitters in eine Sechserkoordination über und das Gitter wird metallisch. Beim letzten Element der IV. Hauptgruppe, Pb, tritt wieder ein Wechsel im Gittertyp auf, es entsteht ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit Zwölferkoordination, das für echte Metalle typisch ist.

Sehr starke Kräfte wirken auch zwischen den Atomen von Cr, Mo und W ; diese Kräfte sind teilweise kovalent. Auch bei einer Anzahl von weiteren Metallen wie Ti, Zr, Hf, Th ; V, Nb, Ta ; Mn, Tc, Re ; Ru, Rh ; Os, Ir sind

solche anzunehmen. Die Tatsache, daß U in der Schmelzkurve kein Maximum sondern einen sehr starken Abfall gegen Th zeigt, deutet darauf hin, daß U chemisch nicht zur Cr-Gruppe gehört. Es ist bemerkenswert, daß die oben aufgezählten Metalle echte Salze, also Ionenverbindungen kaum bilden, Mo, W, Nb, Ta, Ru, Rh, Os und Ir überhaupt nicht. MILLNER postuliert im β -Wolfram und in den mit ihm isotypen, metallische Gitter bildenden Verbindungen (z. B. UH_3 , Cr_3Si , V_3Ss usw.) kovalente Bindungen [5]. In neuester Zeit werden in gewissen kubisch raumzentrierten Metallen lokalisierte Elektronen angenommen [6].

Die Schmelzpunkte der echten Metalle scheinen um so niedriger zu sein, je weniger Valenzelektronen sie besitzen; freilich bezieht sich dies auf eine Gruppe als Ganzes. Die Schmelzpunkte der Metalle der Gruppe Ia sind $28-180^\circ$, die der Gruppe IIa $710-1280^\circ$, die der Gruppe III a (Al, Sc, Y, La, Ac) $660-1570^\circ$, die der Gruppe IVa $1668-2222^\circ$ (Ti, Zr, Hf, Th). Letztere stehen bereits von den echten Metallen ziemlich weit entfernt, nur Zr und Th weisen ein—zwei Salze auf. Bei den Nebengruppen ist der Gang der Schmelzpunkte umgekehrt: Gruppe Ib $961-1083^\circ$, Gruppe IIb $39-420^\circ$, Gruppe IIIb $30-303^\circ$.

2. Die Hauptminima der Schmelzpunktkurve liegen jeweils bei den Edelgasen und zwar bei allen weit unter 0°C ; eine andere Gruppe von Minima umfaßt Ga, In und Hg (kleinere Minima werden hier nicht erörtert). Wie schon erörtert, sind die Schmelzpunkte von Molekülgittern niedrig, von Atomgittern hoch und bei metallischen Gittern finden wir die weitesten Grenzen (Hg -39° — W 3380°).

Verändert sich die Bindungsart und der Gittertyp innerhalb einer Gruppe, so gibt es auch im Schmelzpunkt einen Sprung gegen die vorangehenden Glieder der Gruppe. So finden wir in Gruppe IIa nach den hexagonal dichtgepackten Metallen Be und Mg (Fp 1280° bzw. 650°) einen Sprung beim folgenden Ca (Fp 850°), welches kubisch flächenzentriert ist. Einen äußerst scharfen Sprung gibt es in der Reihe Cr—Mo—W—U, wo Cr—Mo—W Maxima der Schmelzpunktkurve zeigen, beim U hingegen ein Abfall von 2250° gegenüber dem Schmelzpunkt von W erscheint. Bekanntlich hat U ein individuelles Gitter, was auch darauf hinweist, daß es, wie auch seine sonstigen Eigenschaften zeigen, nicht in die Cr-Gruppe gehört.

Vergleichen wir nun die Schmelzpunkte der Aktiniden mit denen der Lanthaniden. Wie Abb. 2 deutlich zeigt, ist der Gang der Schmelzpunkte beider Reihen gänzlich abweichend (Tabelle III).

Tabelle III

Schmelzpunkte der Lanthaniden und Aktiniden

Lanthaniden:	57La	58Ce	59Pr	60Nd	61Pm	62Sm	63Eu
Fp° C	924	804	535	1024	1300?	1052	900
Aktiniden:	89Ac	90Th	91Pa	92U	93Np	94Pu	95Am
Fp° C	1050	1850	—	1130	640	637	1200

Bereits der Schmelzpunkt von Th zeigt, daß es kein Analogon des Ce sein kann (ein so großer Unterschied kommt bei zwei, nacheinanderfolgenden Metallen einer Gruppe nie vor). Der Schmelzpunkt des Nd ist beträchtlich höher als der des Ce, dagegen liegt der Schmelzpunkt von U um 720° niedriger als der des Th. Es ist bezeichnend, daß in der Aktinidenreihe Np und Pu auffallend niedrige Schmelzpunkte aufweisen; danach folgt eine starke Erhöhung bei Am, wogegen bei den entsprechenden Gliedern der Lanthanidenreihe die Lage völlig umgekehrt ist.

Wir können also sagen, daß die Schmelzpunkte der Aktiniden keinen den Schmelzpunkten der Lanthaniden ähnlichen Gang aufweisen. Dies ist leicht verständlich, wenn man bedenkt, daß die entsprechenden Elemente der zwei Reihen — wie La und Ac, Nd und U, Sm und Pu — mit grundsätzlich verschiedenen Gittern kristallisieren, was dann auch in den Schmelzpunkten scharf hervortritt. Da aber die Gittertypen im Periodischen System nicht regelmäßig variieren, können wir auch bei den Schmelzpunkten keine solche Regelmäßigkeit erwarten.

3. Siedepunkt

In erster Annäherung wäre zu erwarten, daß die Siedepunkte einen ähnlichen Ablauf wie die Schmelzpunkte zeigen. Im großen und ganzen trifft das in der Tat zu. Doch gibt es Abweichungen, so ist z. B. der Schmelzpunkt von Sr höher als der von Ba, dagegen ist sein Siedepunkt niedriger. Freilich haben wir es auch hier mit einer Gittertypenänderung zu tun, da Sr kubisch flächenzentriert, Ba dagegen kubisch raumzentriert ist.

Beim Siedepunkt wird der Dampfdruck dem äußeren Druck gleich. Der als normal angesehene Atmosphärendruck von 760 Torr kann aber bei sehr vielen Elementen nur bei derart hohen Temperaturen erreicht werden, daß die Siedepunkte nur durch Extrapolation erfaßt werden können und daher sind sie noch nicht als endgültig anzusehen. In groben Zügen zeigen sie aber doch die erwartete Parallelität mit den Schmelzpunkten.

Die Regel von PICTET—TROUTON sagt aus, daß die Verdampfungsentropie der Flüssigkeiten beim Siedepunkt nur eine geringe Veränderlichkeit zeigt. Abgesehen von den extremen Fällen von H, He und Ne*, die die niedrigsten Siedepunkte haben, ist

$$\frac{L}{T} \approx 22 \text{ cal/g-Atom, Grad,}$$

wo L die Verdampfungswärme und T den absoluten Siedepunkt bedeuten. In der Tat variiert die Siedepunktsentropie bei den verschiedenen Elementen zwischen

* Der Fall des C kann auch extrem genannt werden, hier ist aber bloß die Sublimationswärme bekannt und das auch nur annäherungsweise; bei der Verdampfung müssen die sehr starken C—C-Bindungen gesprengt werden.

16,9 und 27,9 cal/g-Atom, Grad. Daher ist die Verdampfungswärme im allgemeinen um so höher, je höher der Siedepunkt liegt.

Da es beim Siedepunkt bereits kein Gitter mehr gibt, verschwinden die durch die abweichenden Gittertypen hervorgerufenen Sonderheiten.

Es ist bemerkenswert, daß die Verdampfungsentropien der Elemente einer Gruppe zwar nicht gleich sind, aber viel näher zueinander liegen, als die Verdampfungsentropien von Elementen in verschiedenen Gruppen. Innerhalb

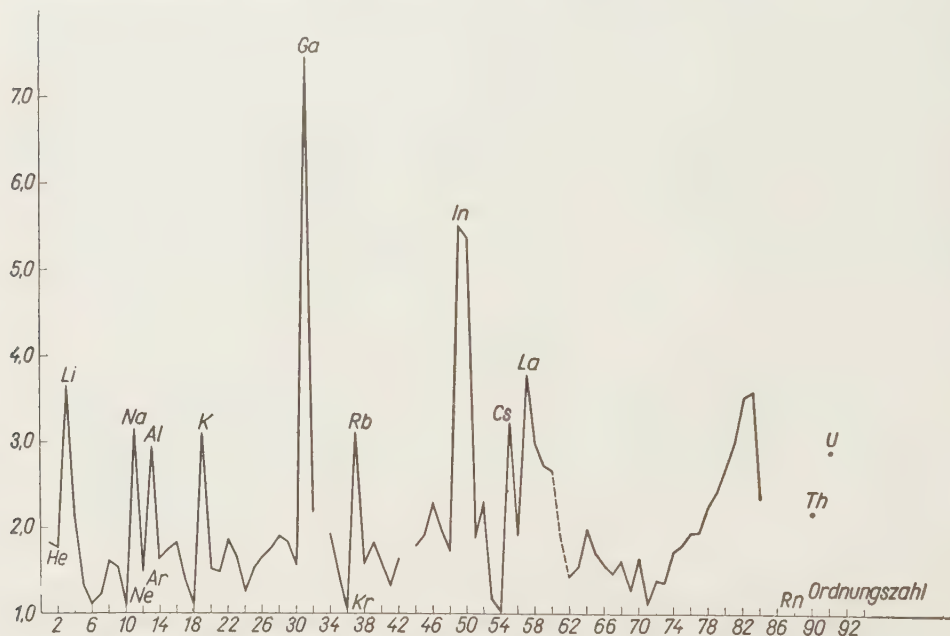


Abb. 3. Verhältnis des absoluten Siedepunktes zum absoluten Schmelzpunkt als Funktion der Ordnungszahl

einer Gruppe wird die Verdampfungsentropie durch ein größeres Atomvolumen, das mit der Ordnungszahl zusammenhängt, erniedrigt. Die Verdampfungsentropie von Metallen mit kubisch flächenzentrierten Gittern ist größer als die der hexagonal dichtgepackten oder kubisch raumzentrierten Metalle.

Weitere Zusammenhänge ergeben sich, wenn wir das Verhältnis des absoluten Siedepunktes und des absoluten Schmelzpunktes als Funktion der Ordnungszahl betrachten (Abb. 3). Diese Kurve zeigt Maxima bei den Alkalimetallen, weiterhin bei Al, Ga, In, La, Bi; sehr hohe Werte ergeben sich auch bei Sn, Tl, Hg, Pb und Pu, die zwar keine Maxima sind. Minima werden bei den Edelgasen aber auch bei C u. a. gefunden. Nach dem Maximum bei den Alkalimetallen folgt jeweils eine starke Erniedrigung bei den Erdalkalimetallen.

Sämtliche Elemente, deren Verhältnis $K_p/F_p(\text{abs})$ höher als 2,4 ist, sind weiche Metalle mit niedrigem Schmelzpunkt.

Die Tatsache, daß die Minima der $K_p/F_p(\text{abs})$ -Werte bei den Edelgasen liegen und bei MolekülGITtern im allgemeinen niedriger als bei metallischen GITtern sind, zeigt wiederum, dass die Gitterkräfte bei MolekülGITtern nicht viel größer sind als die Kräfte zwischen den Flüssigkeitsmolekülen. Da in beiden Fällen VAN DER WAALSSche Kräfte vorliegen, ist das auch zu erwarten.

Bekanntlich ist der Wert der ersten Ionisierungsspannung eines Elementes kennzeichnend für den chemischen Charakter. Man kann aber noch eine eigentümliche Beziehung zwischen der Ionisierungsspannung und dem Verhältnis $K_p/F_p(\text{abs})$ bemerken; der Gang dieser beiden Größen ist nämlich bei der Reihe Halogen—Edelgas—Alkalimetall—Erdalkalimetall genau umgekehrt in allen Perioden. Wenn also beim Übergang von einem Element zum anderen die eine dieser Größen wächst, dann nimmt die andere ab und umgekehrt (s. Tabelle IV).

Tabelle IV

Zusammenhang der Ionisierungsspannung mit $K_p/F_p(\text{abs.})$

Element	H	He	Li	Be
Ionisierungssp. V	13,6	24,6	5,4	9,3
$K_p/F_p(\text{abs.})$	1,82	1,73	3,62	2,12
Element	F	Ne	Na	Mg
Ionisierungssp. V.	17,4	21,6	5,1	7,6
$K_p/F_p(\text{abs.})$	1,55	1,10	3,13	1,50
Element	Cl	Ar	K	Ca
Ionisierungssp. V.	13,0	15,8	4,3	6,1
$K_p/F_p(\text{abs.})$	1,40	1,04	3,08	1,52
Element	Br	Kr	Rb	Sr
Ionisierungssp. V.	11,8	14,0	4,2	5,7
$K_p/F_p(\text{abs.})$	1,24	1,04	3,10	1,59
Element	J	Xe	Cs	Ba
Ionisierungssp. V.	10,4	12,3	3,9	5,2
$K_p/F_p(\text{abs.})$	1,18	1,03	3,20	1,94

Bei den übrigen Elementen ist dieser Zusammenhang nicht konsequent.

Es wäre noch von Interesse, die Schmelzwärmen der Elemente im Zusammenhang mit der Ordnungszahl zu studieren. Doch sind die vorliegenden Daten noch allzu fragmentarisch. Es läßt sich jedoch feststellen, daß die Schmelzwärmen pro g-Atom wieder bei den MolekülGITtern die geringsten sind und von diesen bei den Edelgasen. MolekülGitter mit Kettenmolekülen weisen bereits bedeutend höhere Schmelzwärmen auf, ebenso die Schichtengitter. Von den Metallen haben diejenigen mit niedrigem Schmelzpunkt die geringsten Schmelzwärmen und die hoch schmelzenden Mo und W die größten. Man hat

sich bemüht, eine Regelmäßigkeit für die Schmelzentropien zu finden, mangels genügender Daten konnten jedoch noch keine endgültigen Ergebnisse erreicht werden.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Gewisse physikalische Konstanten der Elemente, namentlich die Schmelzpunkte, hängen stark davon ab, ob das betreffende Element in festem Zustande ein Atomgitter, Molekülgitter oder metallisches Gitter bildet.

2. Das Atomvolumen zeigt eine ausgesprochene Periodizität; scharfe Maxima liegen bei den Alkalimetallen, dazwischen gibt es kleinere Maxima in den zwei Achterperioden. Dagegen laufen die Atomvolumina in den zwei Achtzehnerperioden sehr glatt ab. In den letzten beiden Perioden verursacht das Erscheinen der Lanthaniden bzw. Aktiniden Verschiedenheiten.

3. Die Schmelzpunkte der Elemente sind im allgemeinen bei den Molekülgittern am niedrigsten, und zwar finden wir die Hauptminima bei den Edelgasen, die einatomige Molekülgitter bilden. Bei den mehratomigen Molekülgittern steigt der Schmelzpunkt mit der Atomzahl des Moleküls. — Die Hauptmaxima liegen bei den Atomgittern C, Si und Ge, da die Kräfte zwischen den Atomen starke kovalente Bindungen hervorrufen. Eine Gittertypenänderung beeinflusst den Wert des Schmelzpunktes in hohem Maße.

4. Der Ablauf der Siedepunkte geht im großen und ganzen parallel mit dem Schmelzpunkt vor sich. Die Verdampfungsentropie beim Siedepunkt variiert verhältnismäßig wenig (etwa zwischen 17–28 cal/g-Atom, Grad).

5. Vergleichen wir den Ablauf und die Einzelwerte der Atomvolumina, der Schmelzpunkte, Siedepunkte, sowie der Kp/Fp-Werte (abs), so finden wir zwischen den Lanthaniden und Aktiniden keine Ähnlichkeit. Das stimmt mit der Feststellung von ZACHARIASEN überein, wonach Th, Pa und U kein 5-f-Elektron im metallischen Zustande enthalten.

LITERATUR

1. N. BARTH: *Naturwiss.* **44**, 627 (1957).
2. W. H. ZACHARIASEN: *Acta Cryst.* **5**, 19 (1952).
3. W. H. ZACHARIASEN: *Acta Cryst.* **5**, 660 (1952).
4. W. H. ZACHARIASEN: *Acta Cryst.* **5**, 664 (1952).
5. T. MILLNER: *Z. anorg. allg. Chem.* **292**, 25 (1957).
6. J. S. GRIFFITH, L. E. ORGER: *Nature* **181**, 170 (1958).

Die Daten der Lanthaniden stammen vom AMES Laboratory (SPEDDING u. Mitarbeiter, siehe z. B. HODGMAN, *Handbook of Chemistry and Physics*, 38. Ed., Cleveland, 1956., S. 1414–15). Die Daten der Aktiniden stammen aus den zitierten Arbeiten von ZACHARIASEN, weiterhin von CUNNINGHAM, B. B., *Peaceful Uses of Atomic Energy* **7**, 225 (1956).

REGULARITIES IN THE PHYSICAL PROPERTIES OF THE ELEMENTS IN THE PERIODIC SYSTEM

I. NÁRAY-SZABÓ

(Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

Received February 5, 1958

Summary

1. Certain physical constants of the elements, particularly the melting points depend on the fact whether the element in the solid state forms an atomic lattice, a molecular lattice or a metallic lattice.

2. Atomic volumes disclose a definite periodicity in that sharp maxima appear at the alkali metals and lower peaks in both eight-member periods. In contrast to that, the curve of atomic volumes is smooth in both eighteen-membered periods. In both latter periods certain irregularities are provoked by the appearance of lanthanides and actinides, respectively.

3. In general, the lowest melting points occur at the elements with molecular lattice, sharpest minima appearing at the rare gases with a monoatomic molecular lattice. In the case of polyatomic molecular lattices, melting points increase parallel to the number of atoms in the molecules. The main maxima appear at the atomic lattices of C, Si and Ge, as strong covalent bonds are produced by inter-atomic forces. The values of melting points are affected to a great extent by the change of the type of lattice.

4. The curve of boiling points shows, on the whole, a shape parallel to that of the curve of melting points. The entropy of evaporation at the boiling point discloses fluctuations of a relatively small extent (varying approximately in the interval 17—28 cal./g. atom. degree).

5. On comparing the single data and the shapes of the curves respectively, of atomic volumes, melting points, boiling points and values of the quotient $b. p./m. p.$ (in $^{\circ}K$), no similarity appears between lanthanides and actinides. This is in agreement with the statement of ZACHARIASEN, according to which the atoms of Th, Pa and U in the metallic state do not contain any 5f electrons.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОТДЕЛЬНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

И. НАРАЙ-САБО

(Центральный химический исследовательский институт Венгерской Академии Наук, г. Будапешт.)

Поступило 5 февраля 1958 г.

Резюме

1. Определенные физические постоянные элементов, а именно точки плавления, в большей степени зависят от того, что данный элемент в твердом состоянии образует ли атомную, молекулярную, или металлическую решетку.

2. Атомный объем показывает выраженную периодичность; у щелочных металлов наблюдаются резкие максимумы, а у двух восьмичленных периодов — меньшие максимумы. Напротив этому, у двух восемнадцатичленных периодов кривая атомных объемов показывает плавный ход. У двух последних периодов появление лантанидов и актинидов вызывает некоторое отклонение.

3. Точки плавления элементов самые низкие вообще у молекулярных решеток, а именно основные минимумы обнаруживаются у инертных газов, образующих одноатомные молекулярные решетки. У многоатомных молекулярных решеток точка плавления возрастает по мере увеличения числа атомов молекулы. Главные максимумы находятся у атомных решеток C, Si и Ge, так как межатомные силы создают сильные ковалентные связи. Изменение типа решетки в значительной степени влияет на величину точки плавления.

4. Ход кривой точек кипения в общих чертах является параллельным ходу кривой точек плавления. При точке кипения энтропия испарения меняется относительно в незначительной степени (примерно между 17 и 28 кал/г-атом. градус).

5. При сравнении хода кривых отдельных данных атомных объемов, точек плавления и кипения, а также в K° -ах, не наблюдается сходства между лантанидами и актинидами. Это согласуется с мнением Захариасена, согласно которому атомы Th, Pa и U в металлическом состоянии не содержат электрона 5f.

Dr. István NÁRAY-SZABÓ, Budapest, XIV. Hungária körút 114.

ÜBER DIE ZERSETZUNG DES WASSERSTOFFPEROXYDS IN ALKALISCHEM MEDIUM BEI ANWESENHEIT EINES KUPFER(II)CITRATKOMPLEXES

L. ERDEY und J. INCZÉDY

(*Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität, Budapest*)

Eingegangen am 10. Februar 1958.

Die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds wird sowohl in sauren als auch in alkalischen Lösungen durch mehrwertige Metallionen stark befördert. Von den katalysierenden Ionen ist besonders die Aktivität der Kupfer(II)-ionen bedeutend.

Auf Grund unserer kinetischen Untersuchungen im Zusammenhang mit alkalischen Wasserstoffperoxydlösungen [1, 2] und mit Hilfe unserer Versuchstechnik [2, 3] untersuchten wir die, in alkalischen Lösungen vor sich gehende, katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxyds. Wir hofften dadurch dieses Problem, das von mehreren Forschern bereits untersucht wurde, mit Hilfe unserer neuen Anschauung zu lösen.

Es ist bekannt, daß sowohl die schwerlöslichen Kupferverbindungen (z. B. Kupfer(II)hydroxyd) als auch die meisten der, in alkalischem Medium löslichen, Kupfer(II)komplexe auf die Zersetzung der alkalischen Wasserstoffperoxydlösung eine bedeutende katalytische Wirkung ausüben. Die katalytische Wirkung der Kupferkomplexe wurde von zahlreichen Forschern bereits untersucht, da sie zwischen dem Verhalten des einfachen Kupferkomplexes und dem der Katalase eine Ähnlichkeit fanden. Mit den mit Ammoniak und organischen Aminen gebildeten Komplexverbindungen der Kupfer(II)-ionen beschäftigte sich NIKOLAJEW [4] und sodann KIRSON [5, 6, 7]. Orientierungshalber führten wir indessen Untersuchungen mit anionartigen Komplexbildnern aus. Laut unserer Ergebnisse beschleunigen in Anwesenheit von Zuckern, Citrat-, Tartarat- und Acetationen auch die Kupfer(II)-ionen die Zersetzung des alkalischen Wasserstoffperoxyds in beträchtlichem Maße. Im Laufe der Zersetzung entsteht eine braungefärbte Kupferperverbindung, die von der Qualität des Komplexbildners abhängig, entweder in gelöstem Zustand bleibt, oder als Niederschlag ausfällt. GLASNER [8], der sich mit der Untersuchung der katalytischen Wirkung des Kupfer(II)citrats beschäftigte, maß während der Zersetzung die Farbintensität des braunen Übergangsproduktes photometrisch. Er untersuchte außerdem die, auf die Zersetzungsgeschwindigkeit ausgeübte Wirkung der verschiedenen Natriumhydroxyd-, Natriumcitrat- und Wasserstoffionenkonzentrationen. Auf Grund seiner Meßergebnisse vermutete er eine

Reaktionskette, an welcher auch $\text{OH}\cdot$ - und $\text{HO}_2\cdot$ -Radikale beteiligt sind. Seine Arbeit erstreckte sich jedoch nicht auf mehrere wichtige Faktoren. Er untersuchte z. B. die die Zersetzungsgeschwindigkeit beeinflussende Rolle des pH und der Wandoberfläche überhaupt nicht; sein vermuteter Reaktionsmechanismus ist außerdem nicht genügend überzeugend.

Außer den obengenannten Komplexbildnern ist auch noch die Gruppe der Chelatkomplexbildner zu erwähnen. Diese Stoffe (z. B. äthylendiamintetraessigsäures Natrium) hemmen die katalytische Wirkung der Kupfer(II)-ionen derart, daß sich durch Zugabe von Komplexbildnern die Wasserstoffperoxydlösung stabilisieren läßt [9].

Von den erwähnten verschiedenen Komplexbildnern wählten wir ähnlich GLASNER die Citrationen zu unseren Modellversuchen, da laut unserer Ergebnisse die Funktion der anionenbildenden Komplexe am leichtesten zu verallgemeinern ist. Die katalytische Aktivität des Tartaratkomplexes ist der des Citratkomplexes ähnlich. Die katalytische Wirkung kann in gewissen Fällen sogar mit jener der ohne Komplexbildner angewandten Kupfer(II)-ionen verglichen werden. Es war außerdem zu erwarten, daß unsere Meßergebnisse zu ähnlichen katalytischen Reaktionen auch anderer Metallkomplexe (z. B. Cobaltcitrat [10]) wertvolle Daten liefern könnten. Ein weiterer Vorteil des Kupfer(II)citratkomplexes liegt außerdem auch darin, daß seine Struktur bereits bekannt ist [11, 12]. Der Komplex und, wie beobachtet, auch das auf Einwirkung von Wasserstoffperoxyd entstehende braune Übergangsprodukt lassen sich im ganzen alkalischen pH-Gebiet leicht, ohne jeden bedeutenden Überschuß an Komplexbildner in gelöstem Zustand halten. Im Fall von Tartarat- oder Acetatkomplexen scheidet sich das erwähnte Übergangsprodukt wegen der minderen Komplexstabilität in ungelöster Form aus. Der ausfallende Niederschlag, der sich leicht bereiten läßt, wenn eine alkalische Wasserstoffperoxydlösung mit Kupfersulfatlösung versetzt wird, ist ein instabiles, bei niedriger Temperatur erzeugbares Kupferperoxydpräparat [13, 14, 15]. Laut WIELAND und STEIN [16] entspricht die Zusammensetzung des Niederschlages der Formel $\text{H}_2\text{Cu}_2\text{O}_6$. Das Molgewicht des Präparates konnte jedoch nicht genau festgestellt werden.

Beschreibung der Versuche

Unsere Versuche wurden mit Hilfe der bereits ausführlich beschriebenen [2] Versuchstechnik durchgeführt. Die gebrauchten Laboratoriumsgläser wurden vorangehend mit Salpetersäure und sodann mit Natriumhydroxydlösung gereinigt. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Rührthermostates konstant gehalten, während zur Messung des pH ein Glas-Kalomelektrodenpaar diente. Zu sämtlichen Versuchen wurden Reagenzien analytischer Reinheit angewandt. Zur Bereitung der Lösungen diente ausschließlich aus Glasdestillierapparat stammendes, bidestilliertes Wasser.

Angewandte Lösungen: 0,01m Kupfer(II)sulfatlösung, 0,1m Natriumcitratlösung, frisch destilliertes, stabilisatorfreies Wasserstoffperoxyd und Natriumhydroxydlösung, die

vorangehend mit Hilfe von Magnesiumhydroxydniederschlag von Metallspuren befreit wurde. (Näheres über die Bereitung letzterwähnter Lösung siehe in unserer vorerwähnten Mitteilung[2].)

Die Konzentration der Wasserstoffionen wurde während der Zersetzung folgendermaßen kontrolliert: aus dem Reaktionsgemisch wurden von Zeit zu Zeit je 4 ml auspipettiert, unverzüglich in 6n Schwefelsäure gebracht und mit 0,04n Kaliumpermanganatlösung titriert. Das Volumen des sich entwickelnden Sauerstoffgases wurde mit Hilfe einer Gasbürette gemessen.

1. Zusammenhang zwischen Zersetzungsgeschwindigkeit und Wasserstoffionenkonzentration

Während die Kupfer(II)-ionen in alkalischen Medien in Anwesenheit eines kleinen Citratüberschusses in gelöstem Zustand bleiben, war laut unserer Versuche ein Molverhältnis von 1:25 der Kupfer(II)- und der Natriumcitrationen erforderlich um das, auf die Wirkung des Wasserstoffperoxyds entstehende, braune Übergangsprodukt bestimmt in gelöstem Zustand halten zu können.

Auf Grund unserer Orientierungsversuche wurden Serienexperimente mit Lösungen von ähnlicher Zusammensetzung, jedoch von verschiedenen pH-Werten bei 20° C und 0° C durchgeführt. Gleiche Mengen von Natriumcitrat- und Kupfersulfatlösungen wurden in 200 ml Meßkolben von ähnlicher Gestalt pipettiert. Nach Zugabe von verschiedenen Mengen einer Natriumhydroxydlösung, wurden die Meßkolben bis zu 4/5 aufgefüllt und ins Thermostatbad gesetzt. Nach Ausgleichen der Temperatur wurden die Kolben mit berechneter Menge Wasserstoffperoxydlösung versetzt, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und nach Durchschüttelung der betreffende Zeitpunkt vermerkt. Nach gewissen Zeitintervallen wurden Lösungsanteile dem Gemische zur pH-Kontrolle und Photometrierung entnommen. Die Extinktion des braunen Übergangsproduktes wurde gemäß GLASNER mit Hilfe eines Photometers unter Anwendung des Filters S47 gemessen. Auf Grund unserer Meßergebnisse wurden zu jedem einzelnen Zersetzungsversuch die Wasserstoffperoxydkonzentration, die Extinktion und die in jeder Minute erfolgende Konzentrationsänderung - $\frac{1}{\Delta t} [\text{H}_2\text{O}_2]$ als Funktionen der Zeit graphisch dargestellt. Es wurden

die Zersetzungshalbwertzeiten und mit Hilfe der Differentialmethode auch die Reaktionsordnung bestimmt. Die Ergebnisse dieser Versuchsserie sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Aus den Angaben der Tabelle I und den erhaltenen Diagrammen ist folgendes festzustellen: die Zersetzungshalbwertzeitreziproke jener Versuche, die mit gleichen Anfangskonzentrationen des Wasserstoffperoxyds durchgeführt wurden, erhöhen sich mit wachsenden pH-Werten monoton, es läßt sich daher kein Geschwindigkeitsmaximum beobachten (siehe Abb. 1). Das braune Übergangsprodukt erscheint über pH-Werten 12 sofort nach Zusammenschütten der Lösungen, während bei niedrigeren pH-Werten sich eine Inkubationszeit zeigt. (Siehe die t_{Emax} -Werte.) Die Intensität der braunen Farbe ist

während der Zersetzung längere Zeit hindurch beständig und nimmt erst vor dem vollständigen Zerfall des Wasserstoffperoxyds plötzlich ab. Der Wert der maximalen Extinktion ist bei höheren pH-Werten etwas kleiner (siehe Tab. I). Die bei verschiedenen pH-Werten ermittelten Differenzzeitkurven, deren Verlauf mit dem der Zersetzungsgeschwindigkeitskurve beinahe gleich

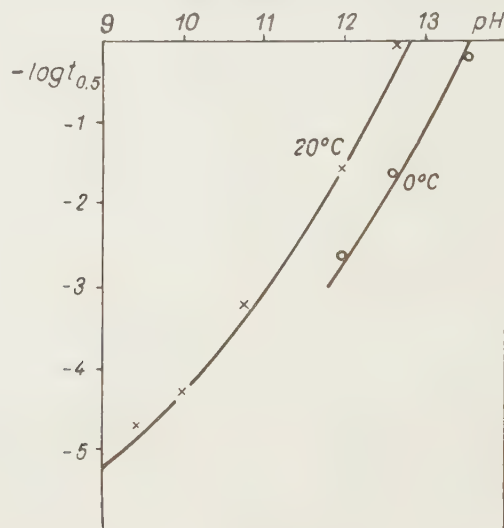


Abb. 1. Der Zusammenhang zwischen $-\log t_{0.5}$ und pH
 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5 \cdot 10^{-2}$, $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ Mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$

ist, zeigen, vom 0-Punkt ausgehend, am Anfang der Zersetzung ein Maximum. Im Zeitabschnitt nach dem Erreichen dieses Maximums wurde die Reaktionsordnung für nahe 1 gefunden.

Tabelle I

$[\text{Cu}^{++}]_0 = 2 \cdot 10^{-4}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{Lit}^{-1}$

		pH					
		9,4	10,0	10,7	12,0	12,6	13,6
0° C	$t_{0.5}$ (Minute)				(400)	45	0,6
	E_{max} (470 m μ)				0,22	0,20	(0,15)
20° C	$t_{0.5}$ (Minute)	$(6 \cdot 10^4)$	$2 \cdot 10^4$	1710	45	1,2	
	E_{max} (470 m μ)	0,21	0,22	0,21	0,20	0,18	
	t_{Emax} (Minute)	1200	900		20	2	
	Reaktionsordnung	1		0,66	0,8	1,0	

Es ist noch zu erwähnen, daß wir auch bei unseren mit Kupfertartarat-komplex durchgeführten Versuchen in allen Hinsichten ähnliche Ergebnisse erhielten.

2. Zusammenhang zwischen Zersetzungsgeschwindigkeit und Konzentration des Kupfer(II)-salzes

Im Laufe unserer nächstfolgenden Versuchsserien wurde die Konzentration der Kupfer(II)-ionen variiert, während die Zusammensetzung der Reaktionsgemische sonst unverändert blieb. Unsere diesbezüglichen Meßergebnisse sind mit Hilfe graphischer Auswertung in Tabelle II zusammen-

Tabelle II

$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{Lit}^{-1}$ $[\text{Na-citr}] = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{Lit}^{-1}$; 20° C

pH 11					pH 13		
$[\text{Cu}^{++}]_0 \text{ Mol. Lit}^{-1}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$10 \cdot 10^{-5}$	$25 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
$E_{\text{max}} (470 \text{ m}\mu) \dots$	0,02	0,064	0,120	0,29	0,005	0,014	0,033
$t_{0,5} (\text{Min}) \dots\dots\dots$	1530	1140	510	120	7	2,75	0,8

$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{Lit}^{-1}$ $[\text{Na-citr}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{Lit}^{-1}$ 20° C ; pH = 11

$[\text{Cu}^{++}]_0 \text{ Mol. Lit}^{-1}$	0,0	$5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$2,5 \cdot 10^{-3}$
$E_{\text{max}} (470 \text{ m}\mu) \dots\dots\dots$	0,0	0,0	0,02	0,33	0,86	2,40
$t_{0,5} (\text{Min}) \dots\dots\dots$	6900	1000	350	140	27	7
$t_{\text{Emax}} (\text{Min}) \dots\dots\dots$	—	—	330	170	60	8

gefaßt. Wie aus den Angaben ersichtlich, ist die maximale Extinktion des braunen Übergangsproduktes, falls die Anfangskonzentration des Wasserstoffperoxyds im Verhältnis zur Kupfer(II)-ionenkonzentration genügend groß — mindestens hundertfach — ist, der Anfangskonzentration der Kupfer(II)-ionen proportional. Sollte das Verhältnis der Wasserstoffperoxyd- und Kupfer(II)-ionenkonzentration kleiner als 100 sein, so setzt sich nur ein kleinerer Teil der Kupfer(II)-ionen zum braunen Übergangsprodukt um. Zwischen den Zersetzungshalbwertszeiten und den Werten der Kupfer(II)-ionenkonzentration läßt sich kein einfacher Zusammenhang feststellen. Mit wachsender Konzentration der Kupfer(II)-ionen nehmen sowohl die $t_{0,5}$ — als auch die t_{Emax} -Werte ab.

3. Zusammenhang zwischen Zersetzungsgeschwindigkeit und Anfangskonzentration des Wasserstoffperoxyds

In unseren weiteren Versuchsserien wurden die Anfangskonzentrationen des Wasserstoffperoxyds in den Reaktionsgemischen von übrigen gleicher Zusammensetzung geändert. Unsere diesbezüglichen Meßergebnisse sind in Tabelle III zusammengefaßt. Mit Erhöhen der Anfangskonzentration des

Tabelle III

 $[\text{Cu}^{++}]_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ Mol} \cdot \text{Lit}^{-1}; \text{ pH} = 11; 20^\circ \text{ C}$

$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \text{ Mol} \cdot \text{Lit}^{-1} \dots$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$
$E_{\text{max}} (470 \text{ m}\mu) \dots\dots$	0,02	0,41	0,58	0,68

Wasserstoffperoxyds rückt, im Falle gleicher Anfangskonzentrationen der Kupfer(II)-ionen, die Extinktion des braunen Übergangsproduktes einem Grenzwert immer näher. In Kenntnis des Grenzwertes und der Anfangskonzentration der Kupfer(II)-ionen berechneten wir die Konstante der molaren Extinktion:

$$10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{Lit}^{-1} \text{ Citr-CuO}_2 \sim 1,40 \text{ E (470 m}\mu) \quad (1)$$

Auf Grund dieses Zusammenhanges wurden die Konzentrationen des braunen Übergangsproduktes in den verschiedenen Zeitpunkten der Zersetzungsreaktionen berechnet, die sodann mit den, zu den gleichen Zeitpunkten gehörenden, aktuellen Konzentrationen des Wasserstoffperoxyds multipliziert wurden. Die Werte der Produkte wurden in sämtlichen, bei gleichen pH-Werten und Temperaturen durchgeführten Versuchen den zu den gleichen Zeitpunkten gehörenden Wasserstoffperoxydkonzentrationsänderungen, von der Anfangskonzentration des Wasserstoffperoxyds oder der Kupfer(II)-ionen unabhängig, proportional gefunden. Das heißt:

$$-\frac{\Delta [\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} = k'' [\text{R-CuO}_2] [\text{H}_2\text{O}_2]_a \quad (\text{pH u. Temperatur konstant}) \quad (2)$$

Sollte die Konzentration des Übergangsproduktes im Laufe der Zersetzung längere Zeit hindurch konstant bleiben — im Falle eines genügend großen Verhältnisses der Wasserstoffperoxyd- und der Kupfer(II)-ionenkonzentration —, so wird die Zersetzungsgeschwindigkeit ausschließlich durch die Wasserstoffperoxydkonzentration bestimmt. In solchen Fällen — in Übereinstimmung mit unseren Meßergebnissen — ist die beobachtete Zerfallsgeschwindigkeit eine Reaktion erster Ordnung (siehe Tab. I). Unter Anwendung der Diagramme unserer in Tab. I und II zusammengestellten Meßergebnisse wurden ver-

schiedene Zeitpunkte ausgewählt und in Kenntnis der Werte der betreffenden Extinktion, Wasserstoffperoxydkonzentration und $\Delta\text{H}_2\text{O}_2/\text{Minute}$ wurde die Geschwindigkeitskonstante k'' bei verschiedenen pH-Werten und bei 20°C berechnet. Wie aus Abb. 2 ersichtlich, ist der k'' -Wert der Wasserstoffionenkonzentration nahe umgekehrt proportional. Unsere Gleichung [2] wird daher in ihrer verallgemeinerten Form als charakteristische Gleichung der Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffperoxyds folgendermaßen lauten:

$$-\frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} = k' \frac{[\text{R-CuO}_2][\text{H}_2\text{O}_2]_a}{[\text{H}^+]} \quad (\text{bei konstanter Temperatur}) \quad (3)$$

Der Wert von k' beträgt in der Gleichung nahe $10^{-9} \text{ Minute}^{-1}$ (20°C).

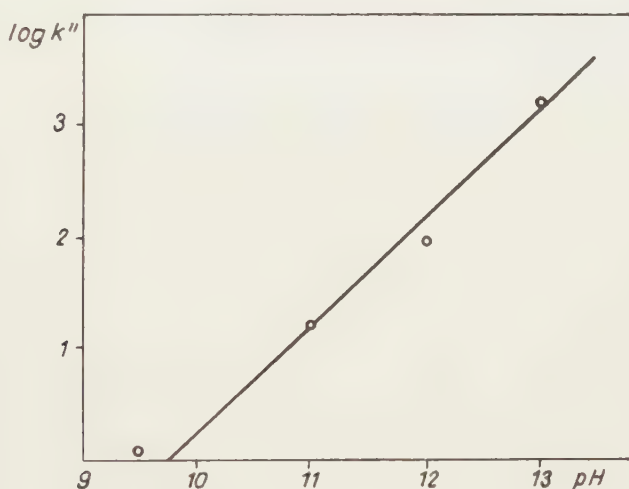


Abb. 2. Abhängigkeit des Wertes $\log k''$ vom pH

4. Wasserstoffperoxydzerfall und Sauerstoffentwicklung

Zur gleichzeitigen Messung der Konzentrationsänderung der Wasserstoffperoxydlösung und der Sauerstoffentwicklung wurde folgender Versuch durchgeführt. In zwei, mit Seitengefäß versehenen Kolben gleicher Gestalt wurden Lösungen gebracht, die gleiche Mengen an Kupfersulfat, Natriumcitrat und Natriumhydroxyd enthielten. Im Seitengefäß befand sich die berechnete Menge des Wasserstoffperoxyds. Die Kolben wurden sodann in einen Thermostat gesetzt, wonach einer der Kolben mit einer Gasbürette verbunden wurde. Nach Ausgleichen der Temperatur wurde der Inhalt beider Kolben durch Kippen vermischt. Sodann wurden in bestimmten Zeitintervallen die entsprechenden Mengen des sich gesammelten Gases abgelesen. Dem anderen Kolben wurden dagegen von Zeit zu Zeit Lösungsanteile zu Photometrierungs-

und Titrationszwecken entnommen. Laut unserer Beobachtungen war die braune Farbe der Perverbindung hinsichtlich Intensität und Stabilität in beiden Kolben identisch. Im Moment des Verschwindens der braunen Farbe

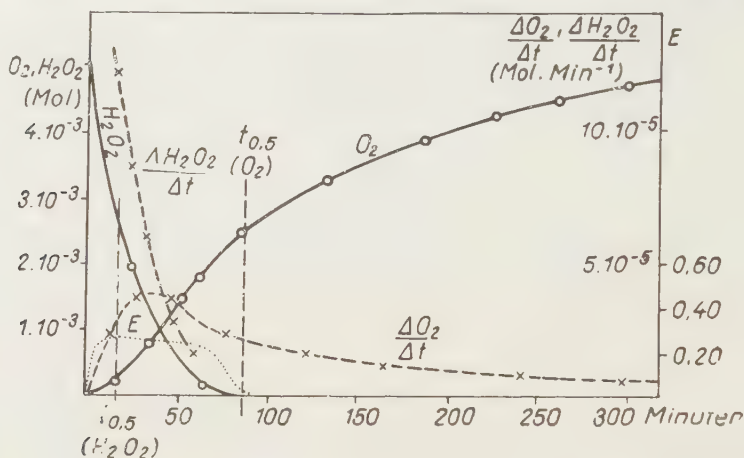


Abb. 3. Kurven der Titeränderung und der Sauerstoffentwicklung (bei pH 11)
Volumen der Lösung 100 ml; 40° C;
[H_2O_2] $_0 = 5 \cdot 10^{-2}$; [Cu^{2+}] $_0 = 2,5 \cdot 10^{-4}$ Mol · Liter $^{-1}$

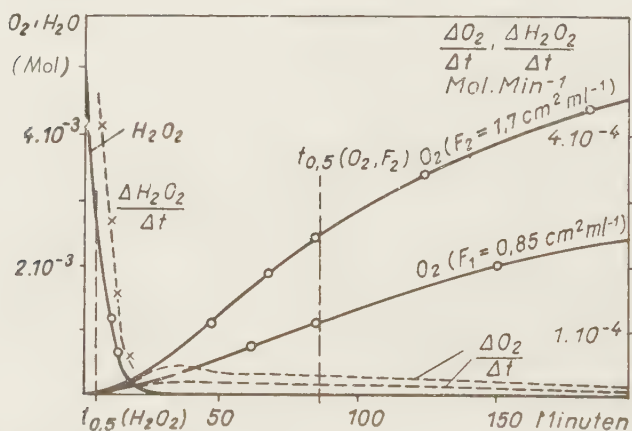


Abb. 4. Kurven der Titeränderung und der Sauerstoffentwicklung (bei pH 13)
Volumen der Lösung 100 ml; 10° C;
[H_2O_2] = $5 \cdot 10^{-2}$; [Cu^{2+}] $_0 = 10^{-5}$ Mol · Liter $^{-1}$

verbrauchte die dem offenen Kolben entnommene Probe jedoch keine Kaliumpermanganatlösung mehr, während sich im anderen Kolben nur ein Teil der zu erwartenden Menge des Sauerstoffgases entwickelte. Nach mehreren ähnlichen Versuchen stellten wir fest, daß die durch Titration bestimmte zeitliche Konzentrationsänderung der Wasserstoffperoxydlösung vom Umrühren und von der Häufigkeit der Pipettierung ganz unabhängig ist.

Unsere Versuchsergebnisse zeigen offensichtlich, daß während der Zerfallreaktion des Wasserstoffperoxyds nicht sofort gasförmiger Sauerstoff entweicht. Die Gasentwicklung ist ein langsamerer Vorgang und erst nach vollständiger Zersetzung des Wasserstoffperoxyds wird der größte Teil des Sauerstoffes in Freiheit gesetzt.

Unsere diesbezüglichen Meßergebnisse sind in Tabelle IV und auf Abb. 3 und 4 zusammengefaßt.

Tabelle IV

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ Mol. Lit}^{-1}$$

	pH = 11; 40° C [Cu ⁺⁺] ₀ = 2,5 · 10 ⁻⁴ Mol. Lit ⁻¹			pH = 13; 10° C [Cu ⁺⁺] ₀ = 10 ⁻⁵ Mol. Lit ⁻¹		
F cm ² /100 ml	85	85	170	85	85	170
t _{0,5} (Min)	16	—	—	5	—	—
(Titeränderung)						
t _{0,5} (Min)	—	90	40	—	205	85
(O ₂ -Entwicklung)						
n (Reaktionsordnung)	1,0	1,6	0,9	0,8	1,03	0,8

5. Zusammenhang zwischen Zerfallsgeschwindigkeit, Sauerstoffentwicklung und Oberfläche

In unseren sämtlichen vorangehenden Versuchen war das Verhältnis Glasoberfläche : Lösungsvolumen dasselbe, da zu Untersuchungszwecken in jedem Fall Kolben von gleicher Gestalt benutzt wurden. In den folgenden Versuchen wurde aber die mit der Lösung in Berührung kommende Oberfläche derart vergrößert, daß in die Kolben gereinigte Glasringe von bekannter Oberfläche gesetzt wurden. Die Ergebnisse unserer bei verschiedenen Verhältnissen der Oberfläche und des Lösungsvolumens vorgenommenen Versuche sind in Tabelle V dargestellt.

Tabelle V

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ Mol. Lit}^{-1}$$

	pH = 11,1; 20° C [Cu ⁺⁺] ₀ = 2,5 · 10 ⁻⁴ Mol. Lit ⁻¹			pH = 13; 0° C [Cu ⁺⁺] ₀ = 10 ⁻⁵ Mol. Lit ⁻¹		
F cm ² /160 ml	130	225	320	130	225	320
E _{max} (470 mμ)	0,32	0,31	0,30			
t _{0,5} (Min)	88	100	104	17	21	25
(Titeränderung)						
n (Reaktionsordnung)	0,6	0,8	0,9	1,03	0,8	1,1

Wie aus Abb. 5 und 6, die auf Grund der Meßergebnisse der Tabelle V bereitet wurden, ersichtlich, verändert sich der Reziprokwert der Zersetzungs-

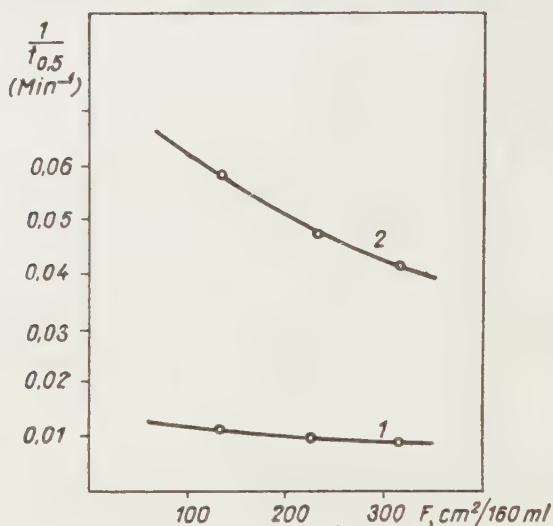


Abb. 5. Abhängigkeit des Wertes $\frac{1}{t_{0.5}}$ von der Oberfläche

1. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5 \cdot 10^{-2}$; $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ Mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$; pH 11; 20°C
2. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5 \cdot 10^{-2}$; $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 10^{-5} \text{ Mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$; pH 13; 0°C

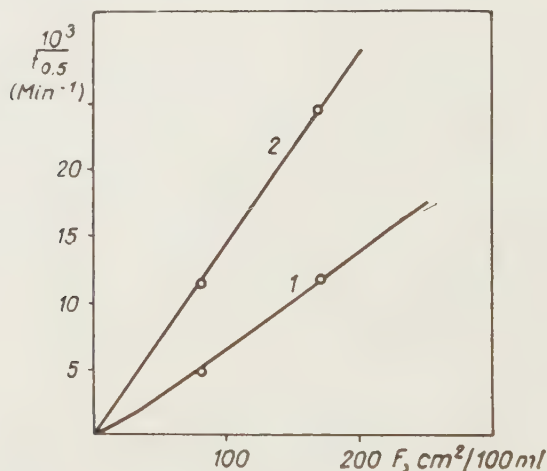


Abb. 6. Zusammenhang zwischen den Halbwertszeit-Reziproken der Sauerstoffentwicklung und der Oberfläche

1. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5 \cdot 10^{-2}$; $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ Mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$; pH 11; 40°C
2. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5 \cdot 10^{-2}$; $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 10^{-5} \text{ Mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$; pH 13; 10°C

halbwertszeit mit Änderung der relativen Oberfläche ($\text{cm}^2 \cdot \text{ml}^{-1}$) kaum. Die Sauerstoffgasentwicklung ist unterdessen eine typische Wandreaktion,

deren Geschwindigkeit der wachsenden Oberfläche proportional ansteigt. Es kann angenommen werden, daß im Falle eines kräftigen Umrührens oder großen Verhältnisses zwischen Oberfläche und Lösungsvolumen die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung die Zerfallsgeschwindigkeit des Wasserstoffperoxyds (Titeränderung) erreichen könnte. Das heißt :

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]_a}{dt} \geq \frac{d[\text{O}_2]}{dt} \quad (4)$$

6. Zusammenhang zwischen Zersetzungsgeschwindigkeit und Temperatur

Der katalytische Zerfall des Wasserstoffperoxyds ist, wie ersichtlich, ein verwickelter, komplexer Vorgang. Der gesamte Zersetzungsvorgang läßt

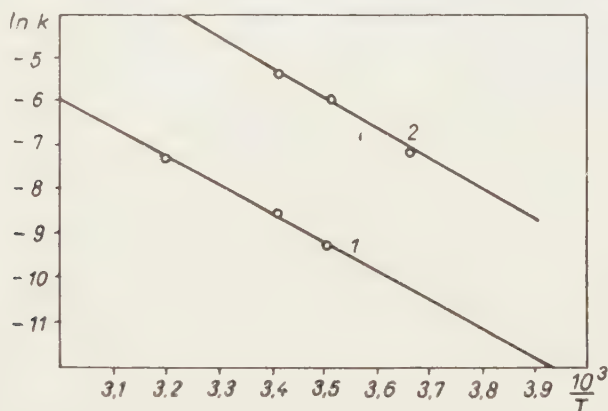


Abb. 7. 1. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5 \cdot 10^{-2}$; $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-4}$ Mol · Liter $^{-1}$; pH 11
 2. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5 \cdot 10^{-2}$; $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 10^{-6}$ Mol · Liter $^{-1}$; pH 13

sich daher durchaus nicht bei jedem pH-Wert und Konzentrationsverhältnis mit einheitlichen Regeln erklären. Sollte nämlich die Anfangskonzentration des Wasserstoffperoxyds mindestens das Hundertfache der Kupfer(II)-ionen betragen, so ist die stationäre Konzentration des Übergangsproduktes in einem beträchtlichen Abschnitt der Zerfallsreaktion unabhängig vom pH, nahe beständig. Die gesamte Zersetzungsgeschwindigkeit wird durch die aktuelle Konzentration des Wasserstoffperoxyds, eventuell der damit proportionalen Perhydroxylionen bestimmt und ist daher eine Reaktion erster Ordnung (siehe Abschnitt 3). Es liegt daher auf Grund des Angeführten eine Möglichkeit vor, unter Anwendung geeigneter Versuchsumstände die Kinetik des Gesamtvorganges einer Untersuchung zu unterwerfen und aus den Versuchsergebnissen zu Vergleichungszwecken geeignete Folgerungen zu ziehen.

Im Sinne dieser Vorstellung wurden unsere folgenden beiden Versuchsserien bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. In Kenntnis der Zersetzungshalbwertzeiten berechneten wir die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung. In Abb. 7 ist der Zusammenhang zwischen den Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten und dem Reziprokwert der absoluten Temperatur graphisch dargestellt. Die aus dem Neigungswinkel der Geraden berechnete Aktivierungsenergie ergab in beiden Fällen $12 \text{ Kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$. Die Übereinstimmung der Werte beweist, daß gleichwertige Reaktionen des Übergangsproduktes Vorgänge sind, die unabhängig vom pH die Zersetzungsgeschwindigkeit bestimmen.

Diskussion

Die durch Kupfer(II)citrat katalysierte Zersetzung des Wasserstoffperoxyds läßt sich in erster Näherung in zwei Teile zerlegen. Der erste ist ein in homogenem Medium verlaufender Zerfall des Wasserstoffperoxyds, wobei ein braunes Übergangsprodukt entsteht. Der zweite Vorgang besteht aus der Sauerstoffgasentwicklung, die sich an der Oberfläche der mit der Lösung in Berührung kommenden Glaswand abspielt. Die beiden Vorgänge lassen sich voneinander ziemlich leicht unterscheiden und voneinander unabhängig untersuchen.

a) Im Zusammenhang mit der Gesamtgeschwindigkeit des Zerfallvorganges stellten wir fest, daß diese der Wasserstoffionenkonzentration nahezu umgekehrt proportional ist (siehe Abschnitt 3). Es ist anzunehmen, daß die Zerfallreaktion durch Perhydroxylionen befördert wird und daß bei wachsenden pH-Werten auch das Verschwinden der undissoziierten Wasserstoffperoxydmoleküle eine geschwindigkeitsbestimmende Rolle spielt. Bei gegebener Anfangskonzentration des Wasserstoffperoxyds und der Kupfer(II)-ionen erhöht sich die Zerfallgeschwindigkeit mit steigendem Konzentrationsverhältnis: $\frac{[\text{OOH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$ nahe proportional. Die in Abschnitt 3 angeführte Geschwindigkeitsgleichung (3) läßt sich auf Grund des Erwähnten weiter umgestalten, falls wir auch die Dissoziationskonstante des Wasserstoffperoxyds (K) in Betracht ziehen:

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = kK \frac{[\text{OOH}^-]^2}{[\text{H}_2\text{O}_2]} [\text{R}-\text{CuO}_2] \quad (5)$$

Ist die Wasserstoffionenkonzentration unverändert, so bedeutet auch der Konzentrationsquotient $\frac{[\text{OOH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$ einen konstanten Wert und die Geschwindigkeit wird durch das Produkt der Konzentrationen der Perhydroxylionen (die der analytischen Konzentration des Wasserstoffperoxyds proportional ist) und der Konzentration der Kupferverbindung bestimmt.

Der Zusammenhang zwischen Anfangskonzentration der Kupfer(II)-ionen und Zerfallsgeschwindigkeit läßt sich auf Grund unserer Untersuchun-

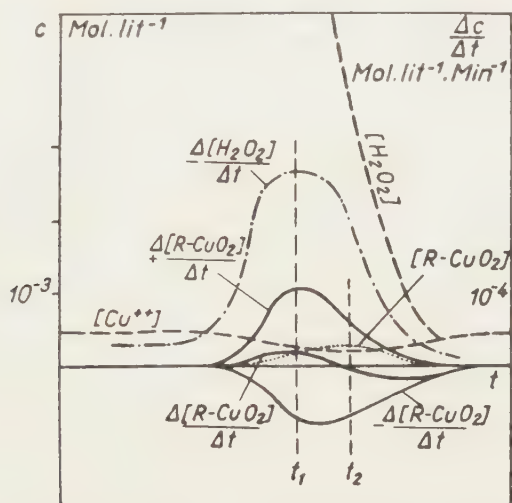


Abb. 8. Analyse der Geschwindigkeitskurven, I.
 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2.5 \cdot 10^{-2}$; $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ Mol · Liter $^{-1}$; pH 11; 20° C

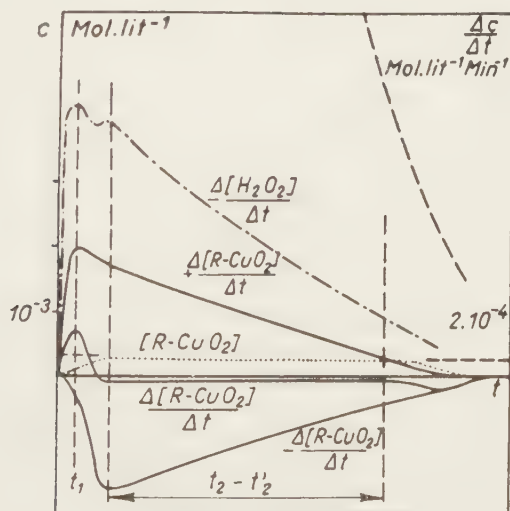


Abb. 9. Analyse der Geschwindigkeitskurven, II.
 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5 \cdot 10^{-2}$; $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ Mol · Liter $^{-1}$; pH 12; 20° C

gen nicht einfach erklären (siehe Abschnitt 2). Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Konzentration der Kupfer(II)-ionen nur eine indirekte geschwindigkeitsbestimmende Rolle spielt.

Zwecks Studiums der Teilvorgänge der Zerfallsreaktion wurden die Konzentrations- und Differenzkurven der einzelnen Zerfallversuche eingehend untersucht. In Abb. 8 und 9 sind zwei verschiedene Typen der Diagramme dargestellt. Die Typusverschiedenheit der beiden Diagramme ergab sich aus der Verschiedenheit des Anfangsverhältnisses zwischen Wasserstoffperoxydkonzentration und Kupfer(II)-ionenkonzentration. Auf beiden Abbildungen wurde die aus den Extinktionswerten berechnete Konzentration des braunen Übergangsproduktes als Funktion der Zeit dargestellt. Mit Hilfe der Konzentrationskurve wurde durch graphische Konstruktion auch das Diagramm der Konzentrationsänderung $\frac{\Delta [R - \text{CuO}_2]}{\Delta t}$ dargestellt. Diese scheinbare Geschwindigkeitskurve wurde in zwei Komponenten zerlegt, nämlich in die Geschwindigkeitskurve des Entstehens und in die des Zerfalls des Produktes, die demgemäß entweder positives oder negatives Vorzeichen besitzen. Bei der Darstellung der Komponenten haben wir den Umstand in Betracht gezogen, daß die Zerfallsgeschwindigkeit des Wasserstoffperoxyds in der Anfangs- bzw. Anstiegsperiode der Zersetzung durch die Bildungsgeschwindigkeit des Übergangsproduktes, während in ihrer Verminderungsperiode durch die Zerfallsgeschwindigkeit des Übergangsproduktes bestimmt wird. Demgemäß in der Anlaufperiode der Kurve $+\frac{\Delta [R - \text{CuO}_2]}{\Delta t}$ und sodann in der Ablaufperiode der Kurve $-\frac{\Delta [R - \text{CuO}_2]}{\Delta t}$ ändern sich die Geschwindigkeitswerte mit den entsprechenden Werten der Kurve $-\frac{\Delta [\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t}$ proportional. Die Werte der Ablaufperiode von Kurve $-\frac{\Delta [R - \text{CuO}_2]}{\Delta t}$ sind übrigens, wie dies schon in Abschnitt 3 besprochen wurde, den Werten des Produkts $[\text{H}_2\text{O}_2]_a \cdot [R - \text{CuO}_2]$ proportional.

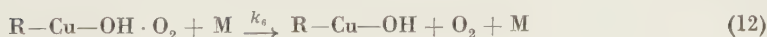
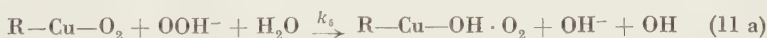
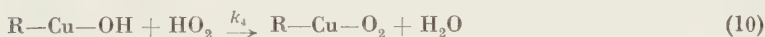
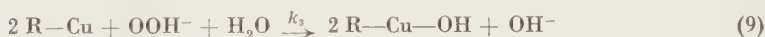
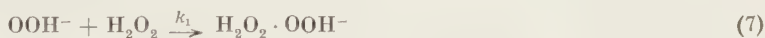
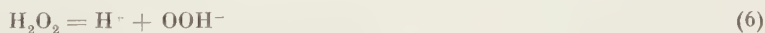
Auf Grund des Kurvenverlaufs läßt sich daher die katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxyds folgendermaßen erklären: zufolge der zwischen Wasserstoffperoxyd und Kupfer(II)komplex verlaufenden Reaktion bildet sich anfangs mit einer immer mehr zunehmenden Geschwindigkeit (autokatalytischer Vorgang) ein braunes Übergangsprodukt. Inzwischen beginnt aber auch der Zerfall des Übergangsproduktes. Da letzterer ein langsamer Vorgang ist, bestimmt nun dieser die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffperoxyds. (In unseren Abbildungen erreicht die Bildungsgeschwindigkeit im Zeitpunkt t_1 ihr Maximum, in der Zeitperiode $t_2 - t'_2$ ist die Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit identisch.) Schließlich, wenn die Wasserstoffperoxydkonzentration schon derart abgenommen hat, daß die Bildungsgeschwindigkeit des Übergangsproduktes die des Zerfalls nicht erreichen kann, so nimmt auch die stationäre Konzentration des Übergangsproduktes ab.

In der Bildungsreaktion der Perverbindung des Kupfers muß auch das Vorhandensein eines anderen Übergangsproduktes angenommen werden, dessen Konzentration beim Vermengen der Lösungen gleich 0 ist, sich jedoch zufolge der zwischen den Kupfer(II)-ionen und Perhydroxyl-ionen verlaufenden Reaktion immer mehr erhöht. Daß beiden der erwähnten Ionen bei der Bildung des angenommenen Übergangsproduktes eine Rolle zukommt, ergibt sich aus unseren in Tab. I und II angeführten Meßergebnissen. Die Zeitdauer nämlich, während welcher die maximale Extinktion bzw. die maximale stationäre Konzentration der Kupferverbindung erreicht wird, verkürzt sich mit Erhöhen des pH und der Anfangskonzentration der Kupfer(II)-ionen immer mehr.

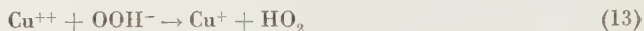
Die Bildung und der Zerfall der Kupferperverbindung gehen mit verschiedener Geschwindigkeit vor sich. Die Zerfallsgeschwindigkeit ist geringer und besitzt daher eine geschwindigkeitsbestimmende Rolle. Die Geschwindigkeitsänderungen der beiden Vorgänge als Funktionen des pH sind voneinander etwas abweichend. Aus dieser Abweichung mag sich die Erscheinung ergeben, daß die stationäre Konzentration des braunen Übergangsproduktes unter gleichen Umständen, aber mit Erhöhung des pH, eine geringfügige Abnahme erleidet (siehe Tab. I).

b) Der an der Wand verlaufende Zerfallsvorgang des Wasserstoffperoxyds ist die Sauerstoffgasentwicklung. Laut unserer Berechnungen entspricht im Moment der vollständigen Zersetzung der ganzen Wasserstoffperoxydmenge (wobei die entsprechende Sauerstoffmenge sich nur zum Teil als Sauerstoffgas entwickelt), der »gelöste« Sauerstoff dem Sauerstoffgas von ungefähr 10–15 Atmosphärendruck. Wahrscheinlich ist ein Teil des gelösten Sauerstoffes wegen der verzögerten Blasenbildung physikalisch gelöst. Es muß jedoch außerdem auch angenommen werden, daß nach Zerfall der Perverbindung ein instabiles intermediäres Produkt entsteht, welches erst auf Wandflächenwirkung gasförmigen Sauerstoff liefert.

Auf Grund des angeführten, stellen wir den angenommenen Mechanismus der katalytischen Zersetzung im folgenden dar:



Nach Vermengen der Lösungen entsteht zuerst den Reaktionen (8) und (9) gemäß das erste Übergangsprodukt: HO_2 . Wahrscheinlich ist $k_2 < k_3$. Die langsam vor sich gehende Reaktion ist eigentlich der Redoxvorgang:



dessen thermodynamische Daten laut EVANS, HUSH und URI [17] folgende sind: $\Delta H = 47 \text{ Kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$; $\Delta G = 29 \text{ Kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$. Das Reaktionsprodukt ist das instabile HO_2 , über dessen Existenz und Bindungskräfte schon zahlreiche Forscher berichteten [18, 19, 20]. Das Übergangsprodukt reagiert mit dem Kupfer(II)citratkomplex und nach Reaktion (10) entsteht eine braune Kupferpervbindung. Der Zerfall des zweiten Übergangsproduktes geht im Sinne der Reaktionen (11a) und (11b) vor sich. Die Geschwindigkeit wird durch die langsamer verlaufende Reaktion (11a) bestimmt. Schließlich liefert die in Reaktion (12) dargestellte, sich an der Wand (M) abspielende Zersetzung des instabilen, sauerstoffhaltigen Produktes das Sauerstoffgas.

Die Aktivität der, im Zerfallmechanismus eine entscheidende Rolle spielenden Perhydroxylionen wird laut Gleichung (7) durch die undissoziierten Wasserstoffperoxymoleküle vermindert.

Der angenommene Mechanismus ist mit unseren Meßergebnissen in vollkommener Übereinstimmung. Die Zerfallgeschwindigkeit des Wasserstoffperoxyds erhöht sich anfangs wegen Bildung des Übergangsproduktes: HO_2 . Die Bildung und der Zerfall des Übergangsproduktes werden im Moment des Erreichens des Maximums der Zersetzungsgeschwindigkeit miteinander gleich (auf Abb. 8 und 9 im Zeitpunkt t_1). Aus den Geschwindigkeitsgleichungen der Bildung und des Zerfalls des HO_2 ergibt sich dessen stationäre Konzentration zu:

$$[\text{HO}_2] = \frac{k_2}{k_4} [\text{OOH}^-] \quad (14)$$

Mit Erhöhen der stationären HO_2 -Konzentration nimmt laut Gleichung (10) auch die Bildung des zweiten, braunen Übergangsproduktes mit wachsender Geschwindigkeit ihren Anfang. In jenem Zeitpunkt, in dem die Konzentration der braunen Kupferpervbindung den Wert erreicht, bei welchem die Zerfallgeschwindigkeit mit der Bildungsgeschwindigkeit gleich wird, übernimmt Reaktion (11a) die geschwindigkeitsbestimmende Rolle. Demgemäß wird die gesamte Zerfallgeschwindigkeit -- in Übereinstimmung mit den Beobachtungen -- mit der Geschwindigkeit der Reaktion zwischen der braunen Kupferpervbindung und der Perhydroxylionen identisch. In jenem Zeitabschnitt, in welchem die stationäre Konzentration des braunen Übergangsproduktes beständig ist, sind auch die Geschwindigkeiten der Bildung und des Zerfalls identisch (siehe t_2 bzw. $t_2 - t'_2$ auf Abb. 8 bzw. 9). Aus der Ge-

schwindigkeitsgleichheit läßt sich die stationäre Konzentration auf Grund der Gleichungen (10) und (11a) mit folgender Gleichung ausdrücken:

$$[\text{R} - \text{Cu}_2] = \frac{k_4 [\text{R} - \text{CuOH}] [\text{HO}_2]}{k_5 [\text{OOH}^-]} \quad (15)$$

In jenem Zerfallabschnitt jedoch, in welchem die stationäre Konzentration des braunen Übergangsproduktes beständig ist, wird die Konzentration des ersten Übergangsproduktes, des HO_2 auch stationär. Auf Grund dieser Vorstellung erhalten wir durch Substitution des stationären Konzentrationswertes des HO_2 der Gleichung (14) in die Gleichung (15) folgenden einfachen Zusammenhang:

$$[\text{R} - \text{CuO}_2] = \frac{k_2}{k_5} [\text{R} - \text{CuOH}] \quad (16)$$

Aus unseren Versuchsergebnissen berechnet, ergibt sich der Wert des Quotienten $\frac{k_2}{k_5}$ bei 20°C zu ungefähr 5. Wie aus der Gleichung ersichtlich, ist die stationäre Konzentration der Kupferpolverbindung bloß von der Konzentration des Kupfer(II)-citratkomplexes abhängig und vom pH und von der Wasserstoffperoxydkonzentration vollständig unabhängig. Als Ergebnis unserer Versuche fanden wir tatsächlich, daß der für die stationäre Konzentration des braunen Übergangsproduktes charakteristische maximale Extinktionswert in erster Näherung sowohl vom pH (siehe Tab. I) wie auch von der Konzentration des Wasserstoffperoxyds unabhängig ist, falls dessen Anfangskonzentration mindestens das hundertfache der Kupfer(II)-ionen beträgt (siehe Abb. 9).

Hinsichtlich der Struktur der braunen Kupferpolverbindung kann die Hypothese von GLASNER angenommen werden, laut welcher sich ein Citration mit einem Molekül Kupferperoxyd zu einem komplex verbindet. Im Falle einer geringen Citrationenkonzentration entsteht infolge Hydrolyse ein HO-Cu-OO- -Nieder-schlag, dessen Zusammensetzung der von WILLARD und STEIN [16] festgestellten Formel entspricht.

In der, den Reaktionsmechanismus darstellenden Reaktionsgleichung (7) entsteht ein Komplex, welchem schon in unserer Arbeit über Wasserstoffperoxydzersetzung in alkalischem Medium [2] eine Rolle zukam. Da die Zersetzungsgeschwindigkeit desselben wesentlich geringer ist als die, durch Kupferionen katalysierte Zersetzungsgeschwindigkeit, übt die Komplexbildung auf die katalytische Zersetzung eine hemmende Wirkung aus. Die undissoziierten Wasserstoffperoxydmoleküle vermindern die Aktivität der an der Kettenreaktion beteiligten Perhydroxylionen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Zersetzung der alkalischen Wasserstoffperoxydlösung wurde in Anwesenheit eines Kupfer(II)citratkomplexes als Katalysator untersucht. Im Laufe ihrer Versuche kamen Verfasser zu folgenden Schlußfolgerungen:

1. Die Zerfallsgeschwindigkeit erhöht sich in Anwesenheit eines Kupfercitratkomplexes mit wachsendem pH im ganzen alkalischen pH-Gebiet monoton. Die Geschwindigkeit der in katalysatorfreiem alkalischem Medium erfolgenden Zersetzung zeigt dagegen bei pH 12 ein Maximum.

2. Im Zersetzungs Vorgang läßt sich der homogene Vorgang des Wasserstoffperoxydzerfalls von der, an der Wand vor sich gehenden Sauerstoffgasentwicklung deutlich unterscheiden. Letzterer ist ein langsamerer Vorgang.

3. An der homogenen Zersetzungsreaktion sind HO_2 -Radikale und eine braune Kupferoxydverbindung als Übergangsprodukte beteiligt. Die stationäre Konzentration des letzterwähnten Produktes und die Konzentration der Perhydroxylionen bestimmen die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges. Falls das Anfangsmolverhältnis des Wasserstoffperoxyds und der Kupfer(II)-ionen einen größeren Wert als 100 beträgt, wird die stationäre Konzentration der Kupferperoxydverbindung im Laufe der Zersetzung während einer längeren Periode hindurch konstant. In diesem Zeitabschnitt ist der Vorgang eine Reaktion erster Ordnung. Die konstante stationäre Konzentration ist in erster Näherung von pH und aktueller Wasserstoffperoxydkonzentration unabhängig.

4. Die Aktivierungsenergie des Zerfalls ergab sich zu $12 \text{ Kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$.

5. Im Zerfallvorgang kommt den Perhydroxylionen eine wichtige Rolle zu; ihre Aktivität wird durch undissoziierte Wasserstoffperoxydmoleküle vermindert.

6. Während der homogene Vorgang des Wasserstoffperoxydzerfalls von der Größe der Glasoberfläche, mit welcher die Lösung in Berührung kommt, beinahe vollständig unabhängig ist, wächst die Geschwindigkeit der Sauerstoffgasentwicklung damit proportional. Im Falle eines großen Verhältnisses Oberfläche: Volumen kommt die Geschwindigkeit der Gasentwicklung der des Zerfalls nahe.

LITERATUR

1. L. ERDEY: *Acta Chim. Hung.* **3**, 95 (1953).
2. L. ERDEY, J. INCZÉDY: *Acta Chim. Hung.* **7**, 93 (1955).
3. L. ERDEY, J. INCZÉDY: *Acta Chim. Hung.* **11**, 125 (1957).
4. L. A. NIKOLAJEW: *Вестник Моск. Унив.* (Mitt. Univ. Moskau) **1947**, No. 2. 105; No. 6. 115.
5. B. KIRSON: *Bull. soc. chim. France* **1952**, 957.
6. B. KIRSON: *Bull. soc. chim. France* **1954**, 157.
7. B. KIRSON: *Bull. soc. chim. France* **1954**, 950.
8. A. GLASNER: *J. Chem. Soc.* **1951**, 904.
9. L. ERDEY, I. BUZÁS: *Acta Chim. Hung.* **6**, 77 (1955).
10. M. BOBELSKY, S. SIMCHEN: *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 2492 (1942).
11. M. BOBELSKY, J. JORDAN: *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 1831 (1945).
12. O. D. TALALAJEWA, A. S. TIHOV: *Ж. Общ. Хим.* (Z. allg. Chem.) **23**, 2067 (1953).
13. B. G. ALDRIDGE, E. G. APPLEBEY: *J. Chem. Soc.* **121**, 238 (1922).
14. A. P. BUNTIN, A. WLASOW: *Acta Univ. Voronensis* **8**, No. 4, 6 (1935).
15. V. P. ZUZE, I. N. STARTSCHENKOW: *J. Exp. Theor. Phys. USSR* **10**, 331 (1940).
16. H. WIELAND, E. STEIN: *Z. anorg. Chem.* **236**, 361 (1938).
17. M. G. EVANS, N. S. HUSH, N. URI: *Quart. Rev.* **1953**, 186.
18. A. BACH: *Ber.* **33**, 1506 (1900).
19. K. J. KRUGLIAKOWA, N. M. EMANUEL: *Докл. Акад. Наук СССР.* (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **81**, 43 (1951).
20. A. D. WELSH: *J. Chem. Soc.* **1948**, 331.

DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE IN AN ALKALINE SOLUTION IN THE PRESENCE OF A COPPER CITRATE COMPLEX

L. ERDEY and J. INCZÉDY

(Institute of General Chemistry, Technical University, Budapest)

Received February 10, 1958

Summary

The decomposition of an alkaline solution of hydrogen peroxide in the presence of copper(II) citrate complex as catalyst was studied. Experimental results proved the following.

1. On increasing pH values in the presence of a copper(II) citrate complex, the rate of

decomposition monotonously raises in the whole alkaline pH region. Conversely, the rate of decomposition in a pure alkaline solution shows a maximum at pH 12.

2. In the decomposition process, the homogeneous process of the actual decomposition of hydrogen peroxide is clearly discernible from the development of oxygen taking place on the walls, the latter process being much slower.

3. In the homogeneous process of decomposition, the radical HO_2 and intermediates of a copper peroxycompound of brown colour play a role. The rate of the overall process of decomposition is determined by the stationary concentration of the latter product and by the concentration of perhydroxyl ions. When the initial mole ratio of hydrogen peroxide and copper(II) ions exceeds 100, the stationary concentration of the copper peroxycompound, during the decomposition process is stable at a longer interval. Within this interval an order of reaction of 1 will be observable. The constant stationary concentration proved to be, in first approximation, independent of pH values and of the actual concentration of hydrogen peroxide.

4. The activation energy of decomposition was found to be 12 kcal · mole⁻¹.

5. Perhydroxyl ions play, in the process of decomposition, a dominant role. The activity of these ions is reduced by undissociated hydrogen peroxide molecules.

6. Whilst the homogeneous process of decomposition of hydrogen peroxide proved to be nearly independent of the area of glass surface in contact with the solution, the rate of oxygen development rose in proportion to it. In the case of a high ratio of surface to volume, the rate of gas development can approach the rate of decomposition.

РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСА ЦИТРАТА МЕДИ(II)

Л. ЭРДЕИ и Я. ИНЦЕДИ

(Институт общей химии Технического Университета, г. Будапешт.)

Поступило 10 февраля 1958 г.

Резюме

Авторы изучали разложение щелочного раствора перекиси водорода, в присутствии катализатора комплекса цитрата меди(II). В результате исследований установили следующее :

1. Скорость разложения возрастает по мере увеличения pH во всем щелочном диапазоне pH. Напротив этому, в чистом щелочном растворе скорость разложения обнуаживает максимум при pH 12.

2. В процессе разложения отчетливо можно различать гомогенный процесс разложения перекиси водорода который происходит, на стенке ввиде выделения кислорода. Последний процесс более медленный.

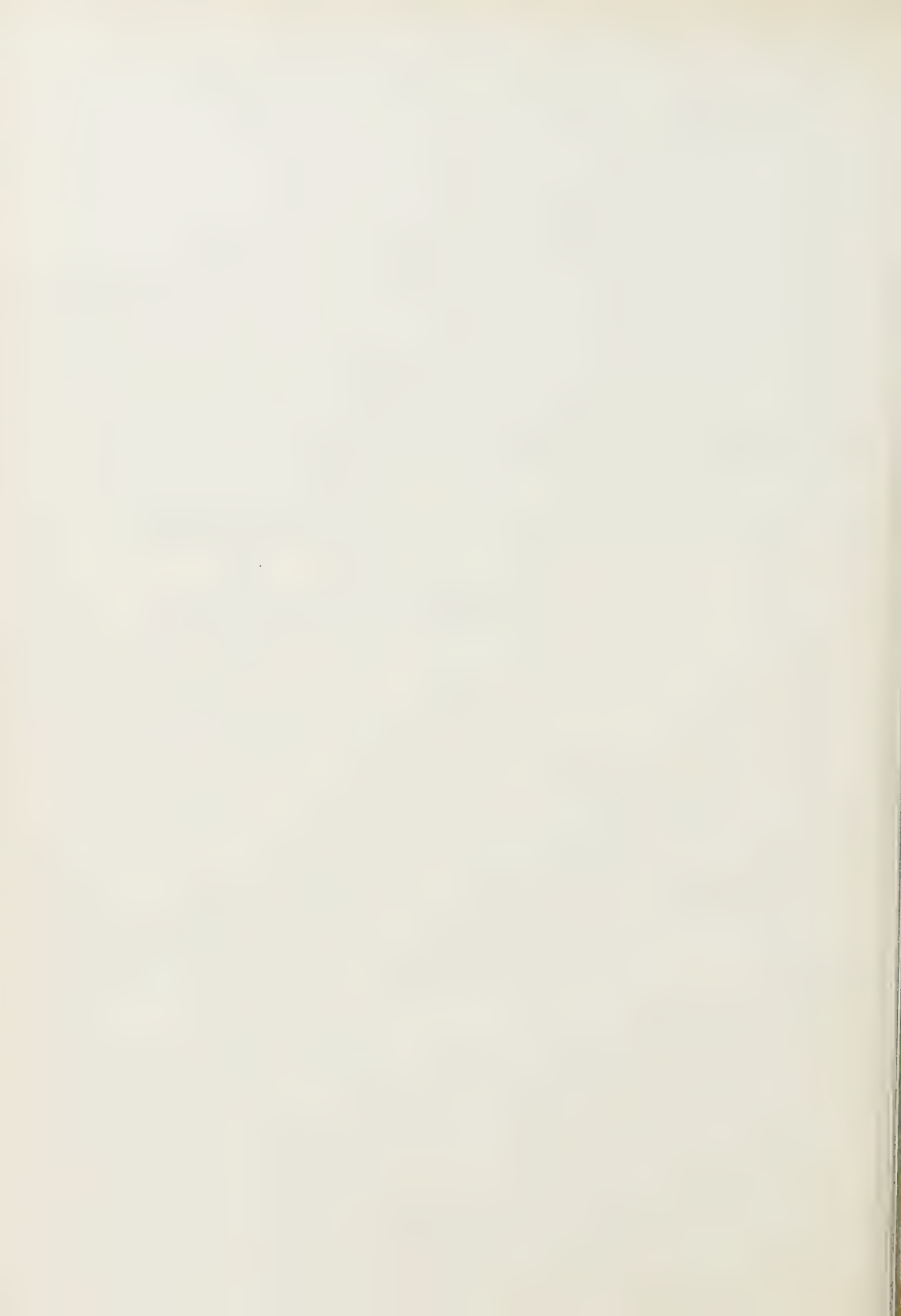
3. В гомогенном процессе разложения участвуют продукты радикала HO_2 и перекисного соединения меди коричневого цвета. Стационарная концентрация последнего продукта, а также концентрация ионов пергидроксила определяют скорость суммарного процесса разложения. Если начальное молярное отношение перекиси водорода и иона меди(II) превышает 100, тогда в процессе разложения стационарная концентрация перекисного соединения меди остается постоянной на протяжении довольно длинного участка. В данном участке времени наблюдаемый порядок реакции равен 1. Постоянная стационарная концентрация в первом приближении независима от pH и от актуальной концентрации перекиси водорода.

4. Энергия активирования разложения равна 12 Ккал · моль⁻¹.

5. В процессе разложения главную роль играют ионы пергидроксила, активность которых снижают недиссоциированные молекулы перекиси водорода.

6. В то время как гомогенный процесс разложения перекиси водорода почти что независимый от величины стеклянной поверхности, соприкасающейся с раствором, скорость выделения кислорода увеличивается пропорционально этой величине. В случае большого отношения поверхность объем скорость выделения газа может приблизиться к скорости разложения.

Prof. Dr. László ERDEY }
János INCZÉDY } Budapest, XI. Gellért tér 4.



VERFOLGUNG DER IONENADSORPTION AN EINER SILBERJODIDOBERFLÄCHE MITTELS TITRATION

E. PUNGOR und I. KONKOLY THEGE

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 11. Februar 1958.*

Bei der Titration von Lösungen mit Silbernitrat, die gleichzeitig Jodid- und Chloridionen enthalten, ergibt sich ein beträchtlicher Mehrverbrauch, wenn man p-Äthoxychrysoidin als Endpunktindikator anwendet. Bei gleichen Jodidmengen hängt der Wert dieses Mehrverbrauchs von der Chloridionenkonzentration [1] im Sinne einer Sättigungskurve ab. Dieselbe Erscheinung kann auch beobachtet werden, wenn die Jodidionen enthaltende Lösung, statt Chloridionen, Bromidionen enthält. Die von Verfassern schon früher veröffentlichten Ergebnisse ermöglichten, einige Folgerungen über die durchschnittlichen Dimensionen der Silberjodidteilchen, sowie über das Verhältnis der Ionenradien von Chlorid und Bromid zu ziehen. Die so ermittelten Dimensionen für ein durchschnittliches Teilchen waren in guter Übereinstimmung mit den Daten der Adsorptionsmessungen [2] bzw. der elektronenmikroskopischen Untersuchungen [3], falls die Berechnungen unter der Annahme durchgeführt wurden, daß die Chlorid- bzw. Bromidionen in der Adsorption ohne eine Hydrathülle teilnehmen. Es schien besonders interessant, nach Erkennen des Verhaltens dieser beiden Ionen zu untersuchen, wie andere Ionen durch Silberjodidoberflächen adsorbiert werden. Die Adsorptionsfähigkeit wurde auch in den letzteren Fällen aus den bei der Jodidtitration beobachteten Mehrverbrauchswerten berechnet. Die vorliegende Abhandlung enthält die von den Verfassern bei der Untersuchung von Sulfocyanid-, Sulfat- bzw. Phosphationen erhaltenen Ergebnisse. Bei der Entwicklung der Theorie von Adsorptionsindikatoren wurden schon gewisse Beobachtungen über die letztgenannten beiden Ionen ermittelt [4], indem festgestellt wurde, daß in ihrer Anwesenheit die Jodidtitration keine präzise Ergebnisse liefert.

Beschreibung der Versuche

Die Adsorptionsmessungen der genannten Ionen wurden folgendermaßen durchgeführt. Eine Lösung von bekanntem Jodidgehalt wurde mit Lösungen der zu untersuchenden Ionen von variierten Konzentration vermischt, u. zw. im Falle der SCN^- -Ionen bei verschiedenen

* Vorgelegt von E. SCHULEK am 30. Mai 1958.

Konzentrationen im Intervall 10^{-3} – 10^{-2} m/l, im Falle der SO_4^{2-} -Ionen im Intervall 10^{-3} – 10^{-1} m/l und im Falle der PO_4^{3-} -Ionen im Intervall 10^{-3} – 10^{-2} m/l. Als Gegenionen wurden im allgemeinen Kaliumionen, bei Sulfationen jedoch Natriumionen angewandt. Nachher wurde die Lösung in Gegenwart von 1 Tropfen p-Äthoxychrysoidin als Indikator auf eine schwach gelbliche Farbe (ungefähr pH 5,5–6,0) eingestellt, sodann in jedem Falle eine gleiche Menge p-Äthoxychrysoidins zugegeben. Erfahrungsgemäß bewährte sich die Anwendung von ungefähr 10 Tropfen einer 0,2%-igen äthanolischen p-Äthoxychrysoidinlösung am besten. In Gegenwart von dieser Menge des Indikators war eine gute Endpunktsanzeige möglich.

Nach dieser Vorbehandlung wurde die Lösung mit einer Silbernitratmeßlösung titriert. In parallel durchgeführten Versuchen wurden auch Blindproben, die außer Kaliumjodid nur p-Äthoxychrysoidin als Indikator enthielten, titriert. Die Unterschiede der Titrationswerte der nur jodidhaltigen, bzw. der außer Jodid noch andere, vom Gesichtspunkte der Adsorption untersuchte Ionen enthaltenden Lösungen wurden bei den nachfolgenden Diskussionen verwendet.

Versuchsergebnisse

Die Titrationsergebnisse sind in Tabelle I zusammengefaßt. Aus den Angaben geht hervor, daß die Unterschiede der Titrationswerte bei Sulfo-

Tabelle I

Menge des gebildeten Silberjodids, Millimol	Menge der angewandten anderen Ionen Millimol/l	Volum der Lösung am Ende der Titration ml	Mehrverbrauch an Silbernitrat ml
0,05	10^{-3}	100	0,15
	$\text{SCN}^- \cdot 2 \cdot 10^{-3}$		0,21
	$3 \cdot 10^{-3}$		0,21
	$5 \cdot 10^{-3}$		0,22
0,1	10^{-3}	100	0,30
	$\text{SCN}^- \cdot 2 \cdot 10^{-3}$		0,38
	$3 \cdot 10^{-3}$		0,44
	$5 \cdot 10^{-3}$		0,45
	10^{-2}		0,46
0,2	10^{-3}	100	0,18
	$\text{SCN}^- \cdot 2 \cdot 10^{-3}$		0,48
	$3 \cdot 10^{-3}$		0,52
	$5 \cdot 10^{-3}$		0,52
0,1	10^{-3}	100	0,03
	$\text{SO}_4^{2-} \cdot 10^{-2}$		0,06
	10^{-1}		0,12
0,1	10^{-3}	100	0,05
	$\text{PO}_4^{3-} \cdot 5 \cdot 10^{-3}$		0,11
	10^{-2}		0,115

cyanid bzw. Sulfat und Phosphat gleicherweise sich einem Grenzwert bei der Konzentrationserhöhung der anwesenden adsorbierten Ionen nähern. Den folgenden Berechnungen liegen die so erhaltenen Grenzwerte zugrunde.

Es wurde in unseren früheren Mitteilung gezeigt, daß die Quadratwurzel der in Anwesenheit von Chlorid- bzw. Bromidionen beobachteten Mehrverbrauchswerte mit den entsprechenden Ionenradien in umgekehrtem Verhältnis steht. Daraus folgt, daß auf der Silberjodidoberfläche nur in solchem Falle eine Farbänderung hervorgerufen wird, wenn sich die auf der Oberfläche befindlichen Chlorid- bzw. Bromidionen zu den entsprechenden Silbersalzen umwandeln.

Auf Grund derselben Betrachtungen wurden die Ionenradien des Sulfocyanids, Sulfats und Phosphats in Kenntnis der Ionenradien des Chlorids berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle II enthalten, wo auch die aus den Angaben von

Tabelle II

Ionen- radius des Cl ⁻ 1	Mehrverbrauchswerte in ml bei Gegenwart von Cl ⁻ SCN ⁻ SO ₄ ²⁻ PO ₄ ³⁻					Berechnete Ionenradien								
						rSCN ⁻	rSO ₄ ²⁻	rPO ₄ ³⁻	2	3	3	4	5	6
						rSCN ⁻	rSO ₄ ²⁻	rPO ₄ ³⁻	rSCN ⁻	rSO ₄ ²⁻	rPO ₄ ³⁻	rSO ₄ ²⁻ 4 H ₂ O	rSO ₄ ²⁻ 6 H ₂ O	rSO ₄ ²⁻ 8 H ₂ O
1,81	1,06	0,46	0,12	0,115		2,75	5,4	5,5	2,58	3,09	3,14	4,1	4,9	5,6

¹ Nach Literaturangaben.

² Nach Angaben von PAULING [5] berechnet.

³ Nach Angaben von PAULING [5] in solcher Weise berechnet, daß die Entfernung der Tetraederspitzen vom Mittelpunkt als Radius angenommen wurde.

⁴ Nach Angaben von PAULING [5] in solcher Weise berechnet, daß eine oktaedrische Symmetrie [6] für SO₄ · 4 H₂O angenommen und als Radius der Radius eines Kreises vorausgesetzt wurde, der planar diesem Oktaeder entspricht.

⁵ Wie unter 4, jedoch mit dem Unterschied, daß zwei Sauerstoffatome als hydratiert angenommen wurden.

⁶ Wie unter 4, jedoch mit dem Unterschied, daß vier Sauerstoffatome als hydratiert angenommen wurden.

PAULING berechneten Ionenradienwerte angegeben wurden.* Während im Falle der Sulfocyanidionen eine annehmbare Übereinstimmung gefunden wurde, bestanden beträchtliche Unterschiede zwischen den aus den experimentellen Werten und aus den Angaben der Literatur berechneten Werten der Ionenradien für Sulfat- und Phosphationen. Wahrscheinlich werden die Sulfat- bzw. Phosphationen mit ihren Hydrathüllen adsorbiert. Die bei Annahme einer monomolekularen Hydrathülle berechneten Werte stehen den aus den Versuchsdaten ermittelten Ionenradien sehr nahe.

Es wurde versucht, aus den Messungsergebnissen mit Sulfocyanid Folgerungen über die äquivalenten Kantenlängen der Teilchen des Silberjodidnieder-

* Im Falle des Sulfocyanidions wurden die Ionenradien aus den Angaben der Literatur in solcher Weise berechnet, daß — unter Berücksichtigung des Oxydationszustandes [7] der Atomkomponenten — der Halbwert des geometrischen Mittelwertes der beiden größten, zueinander senkrechten Durchmesser herangezogen wurde.

schlages zu ziehen. Die diesbezüglichen Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengefaßt. Die Angaben zeigen eine gute Übereinstimmung mit den im Falle des Chloridions erhaltenen Resultaten, die die WEIMARNSche Regel bestätigten.

Tabelle III

Menge des gebildeten Silberjodids Millimol	Kantenlänge des berechneten äquivalenten Hexaeders m μ
0,05	29,0
0,1	29,3
0,2	52,0

Vom Gesichtspunkte der Analyse zeigen die vorliegenden Ergebnisse, daß Jodidionen in Anwesenheit der untersuchten anderen Ionen durch Titration mit Silbernitrat in Gegenwart von p-Äthoxychrysoidin als Indikator nicht gemessen werden können.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Titration des Jodids in Anwesenheit von Sulfocyanid-, Sulfat- bzw. Phosphationen, bei einer Endpunktindikation durch Adsorptionsindikatoren untersucht. Die bei dieser Titration beobachteten Mehrverbrauchswerte können zum Berechnen der Radien von Sulfocyanid-, Sulfat- bzw. Phosphationen herangezogen werden. Den Ergebnissen gemäß werden Sulfocyanidionen — gleich den Haloidionen — hüllenlos, d. h. ohne eine Hydrathülle adsorbiert, während die Sulfat- bzw. Phosphationen in Form von Hydraten an der Adsorption teilnehmen.

LITERATUR

1. E. PUNGOR: *Acta Chim. Hung.* **12**, 265 (1957).
2. E. SCHULEK, E. PUNGOR: *Anal. Chim. Acta* **7**, 243 (1952).
3. E. SCHULEK, E. PUNGOR, F. GUBA: *Anal. Chim. Acta* **8**, 261 (1953).
4. E. SCHULEK, E. PUNGOR: *Anal. Chim. Acta* **4**, 213 (1950).
5. I. D'ANS, E. LAX: *Taschenbuch für Chemiker und Physiker* (Springer Verlag, Berlin) 1949
6. E. SCHULEK, E. PUNGOR, J. TROMPLER: *Acta Chim. Hung.* **4**, 445 (1954).
7. E. SCHULEK, E. KÖRÖS: *Magyar Kém. Foly.* **61**, 321 (1955).

FOLLOWING THE ADSORPTION OF IONS BY THE SURFACE OF SILVER IODIDE BY USING TITRATION

E. PUNGOR and I. KONKOLY THEGE

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, L. Eötvös University, Budapest)

Received February 11, 1958

Summary

The titration of iodide in the presence of thiocyanate, sulphate and phosphate ions was examined, using adsorption indicators for the indication of end point. Overconsumptions observed at these titrations proved to be suitable for calculating the radii of thiocyanate, sulphate and phosphate ions. The results show, that thiocyanate ions are adsorbed, just as haloid ions, not as hydrates, in contrast to „uncoated”, sulphate and phosphate ions adsorbed in the form of hydrates.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорПЦИИ ИОНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ИОДИСТОГО
СЕРЕБРА С ПОМОЩЬЮ ТИТРОВАНИЯ

Э. ПУНГОР и И. КОНКОЛЬ ТЭГЕ

(Институт неорганической и аналитической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт.)

Поступило 11 февраля 1958 г.

Резюме

Авторы изучали титрование иодида в присутствии ионов сульфацианида, сульфата и фосфата, при чем для обозначения конечной точки титрования применяли адсорпционные индикаторы. Из перерасхода на титрование открывается возможность вычислить величину радиусов ионов сульфацианида, сульфата и фосфата. Согласно полученным результатам, ион сульфацианида адсорбируется аналогично галоидным ионам без гидратной оболочки, а ионы сульфата и фосфата участвуют в адсорпции в виде гидратов.

Dr. Ernő PUNGOR

Frau Ilona KONKOLY THEGE

} Budapest, VIII. Múzeum körút 4/b.



UNIT CELL AND SPACE GROUP OF $\text{SrS}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

(SHORT COMMUNICATION)

L. KEGLEVICH

(*Institute of Physics, L. Eötvös University, Budapest*)

Received February 17, 1958*

According to morphological examinations, the crystal $\text{SrS}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ is monoclinic prismatic, with

$$a : b : c = 1,2946 : 1 : 2,5848 \text{ and } \beta = 107^\circ 32' [2].$$

$\text{SrS}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ crystals were prepared by mixing solutions of SrCl_2 and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (according to GMELIN [1]). The crystals obtained lost their crystal water in air and markedly deteriorated. Therefore a parallel-epipedon single-crystal was selected and soldered into a glass capillary tube of 0,3 mm diameter. Preliminary LAUE photographs showed that the crystal was monoclinic. Equi-inclination WEISSENBERG photographs were taken around the a and b axes with $\text{CuK}\alpha$ radiation.

The lattice constants are

$$a = 10,56 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad b = 8,12 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad c = 20,96 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ \text{and } \beta = 103^\circ 52' \pm 5'$$

From this the axial ratios

$$a : b : c = 1,3005 : 1 : 2,5813.$$

The density measured by floating the crystal in the mixture of toluene and bromoform

$$D^{21} = 2,235 \pm 0,001 \text{ gml}^{-1}$$

According to PORTILLO [3], the density of this substance is $D^{25} = 2,202 \text{ gml}^{-1}$. These data show that the unit cell contains eight molecules of $\text{SrS}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. The X-ray density is

$$D_{\text{calc}} = 2,249 \text{ gml}^{-1}.$$

* Presented May 30, 1958 by Z. G. SZABÓ

Since (hkl) reflections appear only for $k + l = 2n$ and (hol) only for $h = 2n$, it follows that the crystal belongs to one of the space groups $C_{2h}^6 - A2/a$ or $C_s^4 - Aa$ depending on whether it has a centre of symmetry or not. According to morphological examination, the crystal is prismatic, and if it is indeed so, then the crystal is centro-symmetrical and its space group is the first one.

The author is indebted to Mr. L. CSORDÁS and Mr. G. MENCZEL for their helpful criticism.

SUMMARY

According to the examination by X-ray diffraction, the crystal of $SrS_2O_3 \cdot 5H_2O$ belongs to one of the space groups $A2/a$ or Aa with lattice constants $a = 10,56 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $b = 8,12 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 20,96 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $\beta = 103^\circ 52' \pm 5'$. The density is $2,235 \pm 0,001 \text{ gml}^{-1}$ and the unit cell has eight molecules of $SrS_2O_3 \cdot 5H_2O$.

LITERATURE

1. L. GMELIN: Handb. d. anorg. Chemie (Verlag Chemie, Berlin) 8. Aufl. 1931. System Num. 29. 181.
2. CH. MARIGNAC: Mém. Soc. Phys. **14**, 224 (1855).
3. R. PORTILLO: Anales real soc. españ. fis. y. chim. Españ **27**, 248 (1929).

László KEGLEVICH Budapest, VIII. Múzeum-körút 6—8

AUTOINHIBITION IN DER RADIKALEN POLYMERISATION DES FURANCARBONSAUREN VINYLESTERS

(VORLÄUFIGE MITTEILUNG)

GY. HARDY

(Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 18. Februar 1958.*

Furancarbonsäurevinylester [1] ist nach dem radikalischen Mechanismus nicht polymerisierbar. Erst in der Gegenwart von Borfluorid bildet sich ein in Benzol lösliches, hellgelbes Polymerisat. Die starke Herabsetzung der Radikalpolymerisationsfähigkeit dieser Verbindungen — die vor kurzem auch von HOPFF und LÜSSI[2] hergestellt wurden — ist dem Umstand zuzuschreiben, daß der Furanring mit freien Radikalen möglicherweise reagiert, entweder durch doppelte Kettenübertragung des α -ständigen Wasserstoffatoms, oder durch irgendeine irreversible Reaktion des stark ungesättigten Furanring-systems. Die Furancarbonsäurevinylester scheinen daher wirksame Polymerisationsinhibitoren zu sein, wie sich nachstehend beweisen ließ.

Es wurde das System Furancarbonsäurevinylester-Vinylacetat-Azobisisobutyronitril, sowie das System Furancarbonsäurephenylester-Vinylacetat-Azobisisobutyronitril unter Ausschließen des Sauerstoffes der Luft in versiegelten Dilatometerampullen bei 60° C polymerisiert (Tabelle I und II).

Tabelle I

No.	Vinylacetat mol/lit	Azobisisobutyronitril mol/lit	Vinylfuranat mol/lit	$\frac{\text{VFU}}{\text{VAC}}$
1.	10,3345	0,00482		
2.	10,3348	0,00482	0,00088	0,00008514
3.	10,3344	0,00482	0,0096	0,000930
4.	10,210	0,00476	0,0958	0,009382
5.	9,07019	0,00453	0,4815	0,049629

* Vorgelegt von S. MÜLLER am 30. Mai 1958.

Tabelle II

No.	Vinylacetat mol/lit	Azobisisobutyronitril mol/lit	Phenylfuranat mol/lit	FFU VAC
6.	10,3345	0,004755	—	—
7.	10,3333	0,004750	0,000935	0,000090
8.	10,3218	0,004746	0,004727	0,000458
9.	10,3055	0,004724	0,009342	0,000906
10.	10,1916	0,004661	0,04638	0,004551
11.	10,0476	0,004619	0,09277	0,009233

Die Kinetik der sich in Gegenwart der Furancarbonsäurevinylester abspielenden Polymerisation des Vinylacetats ist in Abb. 1 und die der in Gegenwart

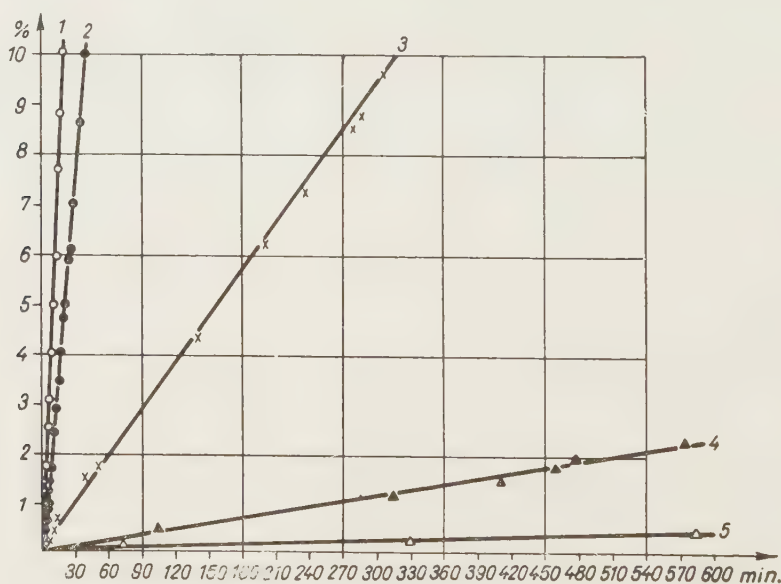


Abb. 1

von Furancarbonsäurephenylester vor sich gehenden Polymerisation des Vinylacetats in Abb. 2 dargestellt. Die Bruttogeschwindigkeiten (k_{px}) des Anfangsabschnittes, sowie der, unter gleichen Verhältnissen durch die anfängliche Bruttogeschwindigkeit (k_{p0}) der Polymerisation des reinen Acetats gebildete Quotient $\left(\frac{k_{p0}}{k_{px}}\right)$ in der Funktion der Konzentration sind aus Abb. 3 und 4 ersichtlich.

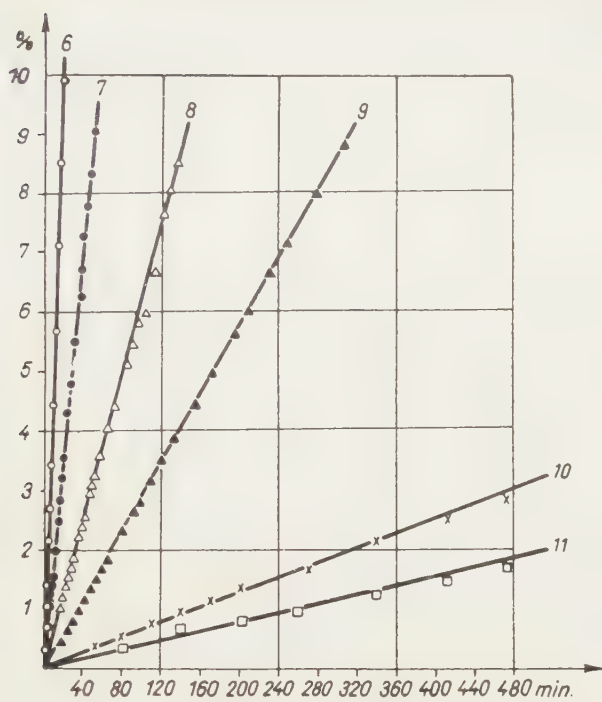


Abb. 2

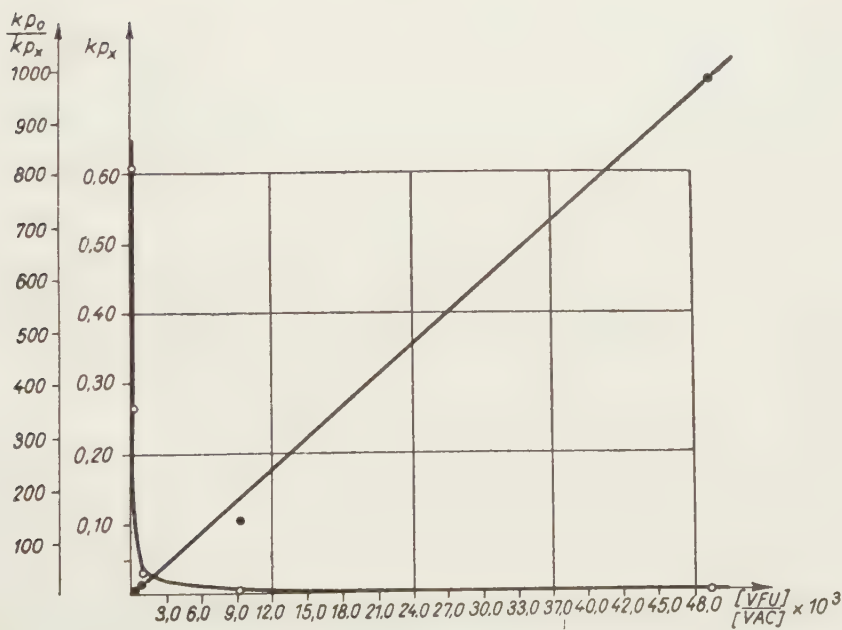


Abb. 3

Der Mechanismus der aus dem Gesagten klar ersichtlichen Inhibition der Furancarbonsäurevinylester sei zunächst dahingestellt. Doch muß erwähnt werden, daß ähnliche Autoinhibitionen auch bei Reaktionen von Allylverbin-

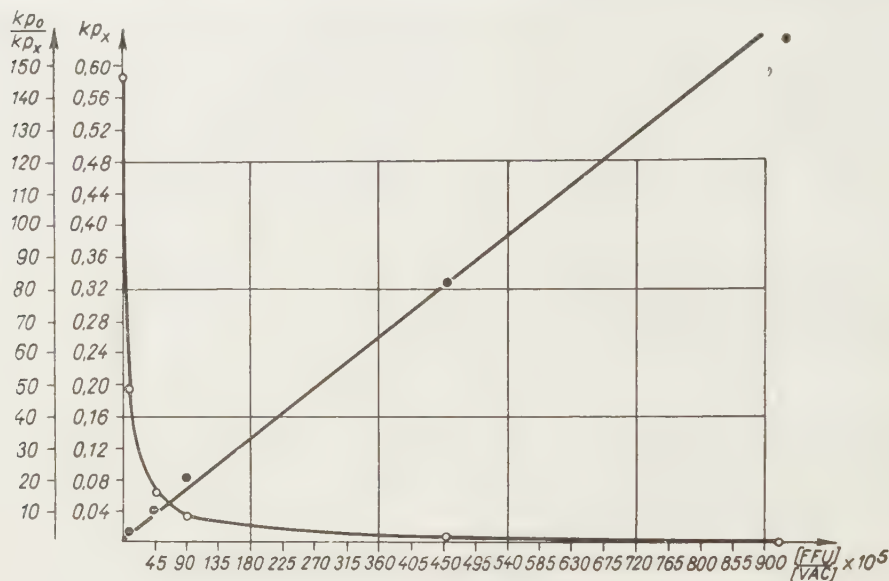


Abb. 4

dungen, sowie von Propylen, Isobutylen, Octylen-1 mit freien Radikalen bekannt sind [3].

Die Inhibitionswirkung des Furanringes in radikalischen Polymerisationen von Vinylverbindungen soll demnächst von uns eingehender untersucht werden.

LITERATUR

1. GY. HARDY, J. SZITA : Acta Chim. Hung. **15**, 339 (1958).
2. H. HOPFF, H. LÜSSI : Makromolekulare Chemie, **18/19**, 227 (1956).
3. P. J. FLORY : Principles of Polymer Chemistry. (Cornell University Press, Ithaca, N. Y.) 1953, p. 172.

Gyula HARDY, Budapest, XIV. Hungária-körút 114.

NEW PERIODIC FUNCTIONS, III*

MATHEMATICAL APPROXIMATION OF THE PERIODIC FUNCTIONS OF THE FIELDS S AND P

B. LAKATOS, D. KIRÁLY and J. BAYER

(*Institute for Inorganic and Analytical Chemistry, University of Szeged, Szeged*)

Received May 23, 1956**

In previous communications [1, 2] the values of boiling points, melting points, heats of sublimation etc., of the elements compiled and on plotting the selected reliable data against the principal quantum number within one column, new periodic functions were evolved. We succeeded in mathematically approximating the melting points of the transition metals as a function of the number of unpaired electrons and of the principal quantum number [1]. The present papers' aim is to represent the course of values of the melting points, boiling points and heats of sublimation of the elements with mathematical functions.

The values of the melting points, boiling points, as well as of the heats of sublimation of the elements of fields *S* and *P* examined as functions of the fine distribution of electrons, *i. e.* within one column, as functions of the principal quantum number nearly give a straight line. The slight deviation from the straight line of the second member of the major groups, as well as the greater deviation of the last members, may be interpreted by the transition metal contraction and double (transition metal+lanthanide) contraction [3].

The approximation of values of fields *P* was successful only by taking into account the main stepwise line drawn by a heavy line (Fig. 1) separating the semimetals and the metals. Besides, the elements above the main stepwise line of groups III and IV (B, Al, C, Si, Ge) because of their bond type, sharply

← S →				← P →				← S →	
						He	Li		
Be	B	C	N	O	F	Ne	Na		
Mg	Al	Si	P	S	Cl	A	K	Ca	
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	Xe	Cs	Ba
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Em	Fr	Ra

Fig. 1.

*Part II.: Acta Chim. Hung. 4, 129 (1954).

**Presented December 13, 1957 by Z. G. SZABÓ

deviating from that of the members of columns V—VIII are not to be considered.

Consequently, from the point of view of approximation the elements of field P were arranged into the following two groups:

1. the group of elements above the main stepwise line: Nitrogen group (with the exception of Bi), oxygen group, the halogens and the inert gases

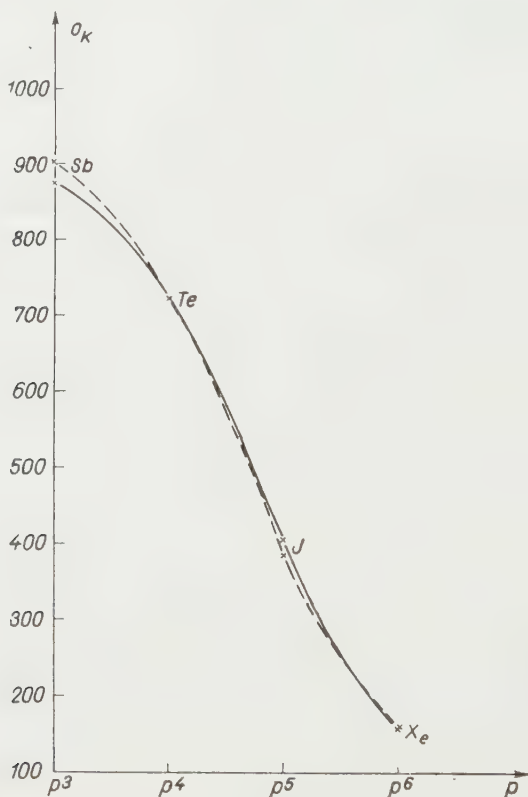


Fig. 2. The melting points of field P
 --- data of literature ——— calculated data

2. Group of elements below the main stepwise line: Ga, In, Tl; Sn, Pb and Bi.

The latter group consists of few members, thus the more difficult problem is the approximation of the function given by the first group containing the greater part of the elements of field P . We had to look for a simple function with few constants (therefore, polynomes were excluded), which as correctly as possible reproduces the data of literature. We aimed to approach the value of all of the elements with the same physical properties within one of the above mentioned groups, by one expression, namely, as a function of two para-

meters, *i. e.* of the principal quantum number and of the electron number *p* in field *P* and *s*, respectively, *s*+*d* in field *S*.

The approximation was carried out as follows. In both above mentioned groups of elements, we chose that part of the period which was the longest. In the case of equal lengths we chose the one, which gave most reliable data. Along the period the variation of the properties being similar to a Gaussian

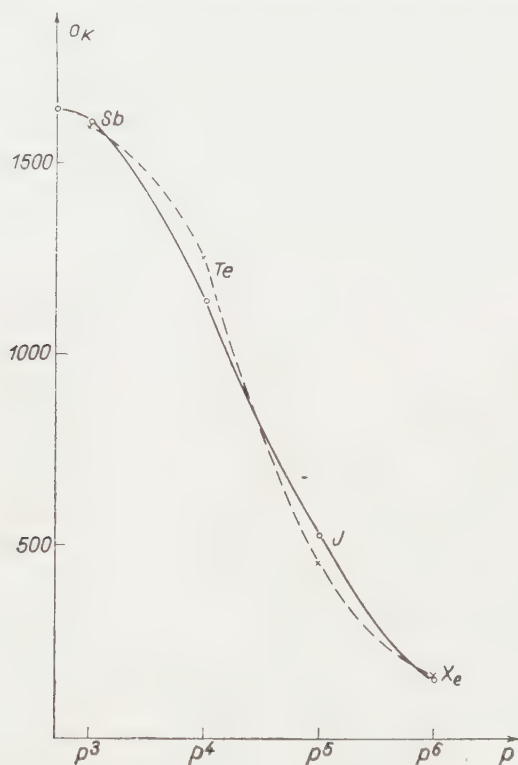


Fig. 3. The boiling points of field *P*
 ——— data of literature ——— calculated data

bell curve or a half bell curve (Figs. 2, 3, 4, 5) it was approached by the function $y = ae^{-b^2 x^2}$. The slopes of the straight lines determined by the values belonging to the physical constant of the elements of the single columns are similarly placed along a half bell curve. Thus the function describing the physical constants of all the elements of the group shows the following form:

$$F(n, x) = a_1 e^{-b_1^2 x^2} + (n - c) a_2 e^{-b_2^2 x^2} \quad (1)$$

where *n* is the principal quantum number,

x the value determined by the number of *s*, *p* and *s*+*d* electrons,

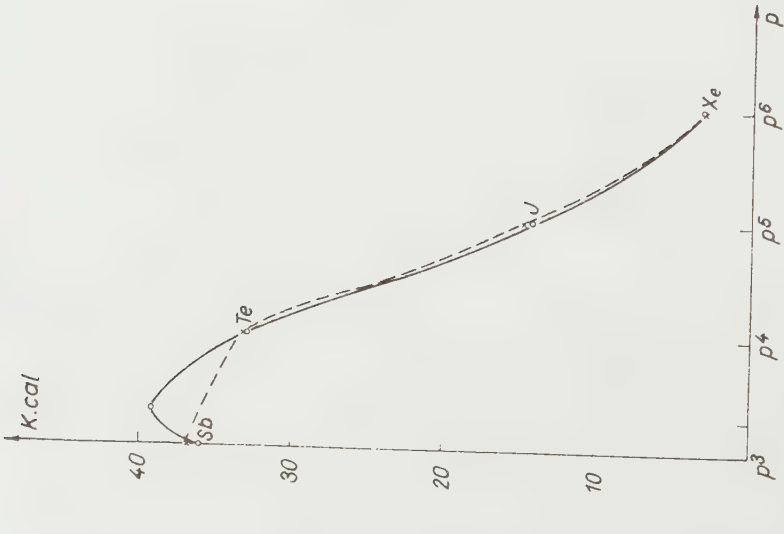


Fig. 4. The sublimation heats of field P
 --- data of literature ——— calculated data

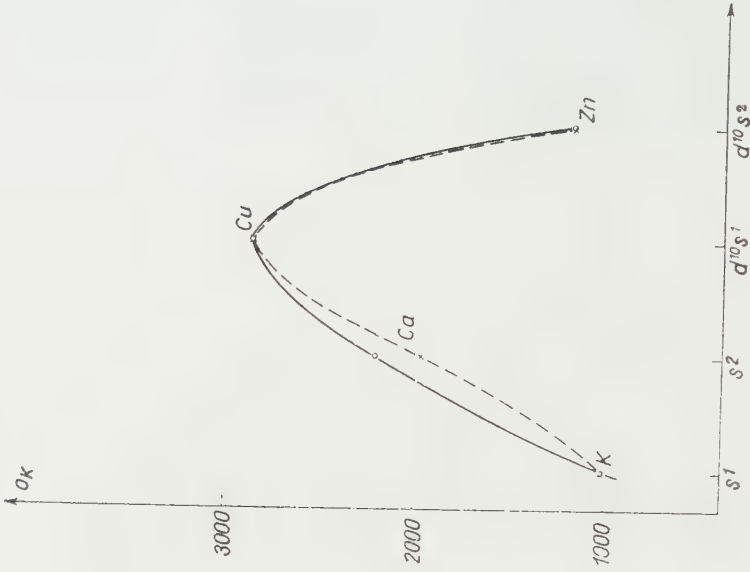


Fig. 5. The boiling points of field S
 --- data of literature ——— calculated data

c the principal quantum number of the period that served as a reference period,

a_1, b_1 and a_2, b_2 constants, characteristic for the curve of the period and that of the slope, respectively. Consequently, the first term of function (1) gives the curve of the reference period, while the second one the slopes of the straight line of the columns multiplied by the difference of the principal quantum number of the period in question and of the reference period.

1. Melting points

The function describing the values of the melting point belonging to the first above mentioned group of elements of field P is as follows :

$$T_{m.p.}(p, n) ^\circ K = a_1 e^{-b_1^2(p-3)^2} + (n-5) a_2 e^{-b_2^2(p-3)^2} \quad (2)$$

$$a_1 = 875,68$$

$$b_1^2 = 0,0190$$

$$a_2 = 280,97$$

$$b_2^2 = 0,0219$$

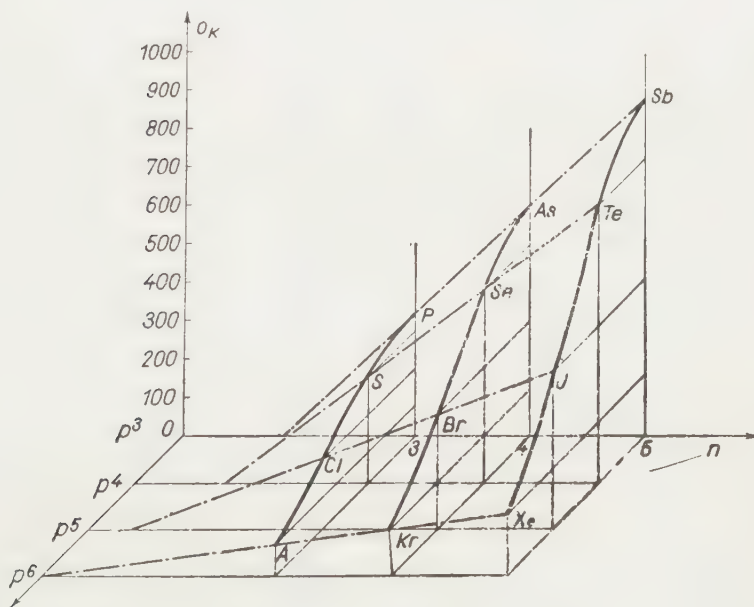


Fig. 6

The determination of constants, taking part in the function, was carried out by the Gaussian method of the least squares. As shown by equation (2), period 5 was chosen as a reference period. The maximum of the periodic curves, as well as of the slopes appears in the nitrogen group.

The special diagram of the function gives a surface (Fig. 6), the sections of which run parallel to the plane of axes p, T , i. e. n is constant, and shows

a bell curve, while sections running parallel to the plane of axes n , T , are linear when p is constant. Namely, if $n = \text{constant}$, $T(p)$ gives an equation of a bell curve, and if $p = \text{constant}$, $T(n)$ will be reduced to an equation of a straight line. For the sake of completeness, it should be noted that we did not make use of the whole surface representing the function of two variables, but only of the lattice taking place on the surface corresponding to the function, because the values of n and p can only take up discrete values.

Table I enlists the values obtained on the basis of equ. (2).

Table I

Element	Melting points			Literature
	Experimental		Calculated °K	
	°C*	°K*		
N	−210,02 ± 0,05	63,14	32,77	4
P	44,3 ± 0,1	317,46	313,74	5
As	814—817 (36 atm)		594,71	6
Sb	630,5 ± 0,5	903.66	875,68	7
O	−218,797 ± 0,1	54,363	46,51	8
S	112,8	385,96	272,20	9
rhombeic monoclinie	118**			
	121,84	395,00		
Se	217 (220,5, 221)	490,16	497,89	10
Te	449,8 ± 0,2	722,96	723,58	11
Po	254***	527,16	949,27	12
F	−219,62 ± 0,02	53,54	57,28	13
Cl	−100,98 ± 0,1	172,12	174,26	14
Br	− 7,3 ± 0,1 (−4,5**)	265,86	291,24	15
J	113,6 ± 0,1 (116**)	386,76	408,22	16
At			525,20	—
He	−273,1599 (25 atm)	0,0001	0,76	17
	−270,974 (λ point)	2,186		
Ne	−248,6 ± 0,3	24,56	39,88	18
A	189,38 ± 0,02	83,78	79,00	19
Kr	−157,56 ± 0,01	115,6	118,12	20
Xe	−112,60 ± 0,01	160,56	157,24	21
Em	− 71 ± 1	202,16	196,36	22

*0 °C = $273,16 \pm 0,01$ K°

**A preparation dried for ten years with phosphorus pentoxide

***Melting point of polonium's film

The calculated and experimental values in general agree well. The disadvantage of this method is that the calculated values of the whole above mentioned group of elements chosen are affected by the error of approximation of elements of the 5th period. This is extremely striking with halogens where there is only a slight deviation from the straight line of the column.

With the elements of field *P* below the main stepwise line the exponential approximation similarly led to good results. The approximated period is the 6th one (Tl. Pb. Bi). The maximum is to be taken slightly to the left (by 0,2) of group 4. As there were only two slopes to be approximated, the equation of the straight line was applied. The approximation equation is as follows :

$$T_{m.p.}(p, n) K^{\circ} = ae^{-b^2(p-1,8)^2} + (n-6)[\alpha(1-p) + \beta] \quad (3)$$

The values of constants are :

$$\begin{aligned} a &= 602,091 & \alpha &= 40,91 \\ b^2 &= 0,0699 & \beta &= 136,36 \end{aligned}$$

Table II

Element	Melting points			Literature
	Experimental		Calculated °K	
	°C	°K		
Ga	29,78 ± 0,1 (29,86)	302,94	302,94	23
In	156,17 ± 0,05	429,33	439,30	24
Tl	302,5 ± 0,1	575,66	575,73	25
Sn	231,85 (230—232)	505,00	504,96	26
Pb	327,3 (325,5—328,1)	600,46	600,41	27
Bi	271,3 (263,5—279,54)	544,46	544,42	28

We should get a full bell curve if the two separate fields *S* (the alkali metals and the alkali earth metals, and the copper and zinc groups) would be joined. We attempted to approach the literature data with a bell curve, however, this not being symmetrical, constant b^2 proved to be different on the left as well as on the right of the maximum. This shows *quasi* mathematically that the field where an *s* electron and, respectively, two *s* electrons are built up on an unclosed shell (alkali metals and alkali earth metals) and the *S*-field where the *s* electrons are built up on a closed shell, (*i. e.* take place outside the closed *d* orbital) cannot be compared. Values nearly equal to the experimental ones are only obtained by using two different parameters at the two sides

of the bell curve. Calculations with respect to period 4 were carried out with the use of approximation equations :

$$T_{m.p.}(s, n) K^{\circ} = ae^{-b_1^2(s-2,8)^2} + (4-n) a' e^{-b'^2(6-s)^2} \quad (4a)$$

$$T_{m.p.}(s, d, n) K^{\circ} = ae^{-b_1^2(s+d-10,8)^2} + (4-n) a' e^{-b'^2(14-(s+d))^2} \quad (4b)$$

where s is the number of electrons taking place on the s orbital, while d the number of electrons taking place on the d orbital being both in the group of copper and zinc, ten. In equation (4b) d was also introduced to indicate that it does not belong to the alkali metals or alkali earth metals, respectively, but to the copper and zinc group.

The values of the constants are :

$$\begin{aligned} a &= 1409 & a' &= 340,095 \\ b_1^2 &= 0,4445 & b'^2 &= 0,1090 \\ b_2^2 &= 0,4811 \end{aligned}$$

Table III

Element	Melting points			Literature
	Experimental		Calculated °K	
	°C	°K		
Li	180,54 ± 1 (179,4)	453,70 (452,56)	378,35	29
Na	97,82 ± 0,1	370,98	356,08	30
K	63,20 ± 0,1	336,36	333,81	31
Rb	38,8 ± 0,1	311,96	311,54	32
Cs	28,64 ± 0,17	301,80	289,27	33
Fr	(20 ± 1)*	(293,16)*	267,00	—
Ca	850 ± 1	1123,16	1060,17	34
Sr	771 ± 1	1044,16	1000,75	35
Ba	704 ± 1 (716,84)	977,16 (990)	941,33	36
Ra	700 ± 100	973,16	881,91	37
Cu	1083,0 ± 0,0	1356,16	1382,14	38
Ag	961,28 ± 0,05	1234,43	1254,67	39
Au	1063,69 ± 0,05	1336,84	(1127,20)	40
Mg	649,84 ± 1	923	924,68	41
Zn	419,5 ± 0,1	692,66	704,79	42
Cd	320,96 ± 0,1 (302,84)	594,12 (576)	484,90	43
Hg	-38,88 ± 0,01	234,29	(265,01)	44

*Extrapolated linearly as a function of the principal quantum number

2. Boiling points

On approximating the boiling points of elements of field P , the maximum of the periodic curve appears at 0,3 to the left of the nitrogen group, while that of the slopes are two units to the left of it. The approximation equation is:

$$T_{b,p.}(p, n) K^{\circ} = a_1 e^{-l_1^2(p-2,7)^2} + (n-5) a_2 e^{-b_2^2(p-1)^2} \quad (5)$$

The values of the constants are:

$$\begin{aligned} a_1 &= 1648,95 & a_2 &= 821,025 \\ b_1^2 &= 0,0216 & b_2^2 &= 0,0119 \end{aligned}$$

Table IV

Element	Boiling points		Calculated °K	Literature
	Experimental			
	°C	°K		
N	— 195,82 ± 0,1	77,34	85,03	45
P	280,5 ± 1	553,66	595,75	46
As	633, <i>i. e.</i> 616 (subl.)	906,16 <i>i. e.</i> 889	1106,47	47
Sb	1325 ± 1	1598,16	1617,19	48
O	— 183,006 ± 0,01	90,154	297,97	49
S	446,6 ± 0,002	717,76	580,11	50
Se	684,9 ± 1 (699)	958,06	862,00	51
Te	989,8 ± 3,8 (994 ± 3)	1262,96	1144,39	52
Po	962,04 ± 1,93	1235,2	1426,53	52a, b
F	— 188,14 ± 0,02	85,02	156,79	53
Cl	— 34,11 ± 0,1	239,05	279,72	54
Br	58,8 ± 0,1 (118)*	331,96 (391,16)*	402,65	55
J	184,0 ± 1	457,16	525,58	56
At	—	—	648,51	—
He	— 268,944 ± 0,002	4,216	—	57
Ne	— 246,09 ± 0,01	27,07	29,92	58
A	— 185,87 ± 0,02	87,29	72,17	59
Kr	— 153,34 ± 0,01	119,82	114,42	60
Xe	— 108,12 ± 0,01	165,04	156,67	61
Em	— 61,8 ± 1,0	211,36	198,92	62

*A preparation dried for ten years with phosphorus pentoxide.

On approximating the boiling points of the elements of field P below the main stepwise line the maximum appears at 0,1 to the right of group 4. The approximation of the slope-curve is similar to that applied to the melting points. The approximation equation is :

$$T_{b.p.}(p, n) K^{\circ} = a e^{-b(p-2,1)^2} + (6-n)[\alpha(1-p) + \beta] \quad (6)$$

The values of the constants are :

$$\begin{aligned} a &= 2014,94 & \alpha &= 55 \\ b^2 &= 0,1176 & \beta &= 420 \end{aligned}$$

Table V

Element	Boiling points			Literature
	Experimental		Calculated °K	
	°C	°K		
Ga	2227 ± 10	2500	2587,75	63
In	2000 ± 10	2273,16	2167,75	64
Tl	1457 ± 10	1730,16	1747,75	65
Sn	2190 ± 70 (2362, 2430)	2393,16	2377,57	66
Pb	1755 ± 10	2028,16	2012,57	67
Bi	1560 ± 5	1833,16	1831,91	68

The values of the boiling points of the elements of fields S may be represented by the following two approaches :

$$T_{b.p.}(s, n) K^{\circ} = a_1 e^{-t_1^2(s-3)^2} + (4-n) a_2 e^{-b_2^2(s-3)^2} \quad (7a)$$

$$T_{b.p.}(s, d, n) K^{\circ} = a_1 e^{-b_1'^2(s+d-11)^2} + (4-n) a_2 e^{-t_2'^2(s+d-11)^2} \quad (7b)$$

The values of constants are :

$$\begin{aligned} a_1 &= 2868,16 & b_1^2 &= 0,2584 \\ & & b_1'^2 &= 0,8880 \\ & & b_2^2 &= 0,3454 \\ a_2 &= 400,00 & b_2'^2 &= 0,8191 \end{aligned}$$

Table VI

Element	Boiling points			Literature
	Experimental		Calculated °K	
	°C	°K		
Li	1336 ± 5	1609,16	1221,32	69
Na	881,3 ± 4,7	1154,46	1120,85	70
K	762,2 ± 2 (753,8 ± 8)	1035,36 (1027,0)	1020,38	71
Rb	696 ± 5	969,16	919,91	72
Cs	585 ± 5 (670)	858,16	819,44	73
Fr	(500 ± 50)*	(773,16)*	718,97	—
Ca	1697 ± 5 (1439)	1970,16	2215,10	74
Sr	1366 ± 5	1639,16	1931,92	75
Ba	1146 ± 5 (1537, 1696)	1419,16 (1800,16, 1969,16)	1648,74	76
Ra	(900 ± 50)*	(1173,16)*	1365,56	—
Cu	2595 (2837, 2360, 2366)	2868,16	2868,16	77
Ag	2169,84 ± 10 (2187)	2443,0 (2460,16)	2468,16	78
Au	2947 ± 10	3220,16	(2068,16)	79
Mg	1103 ± 5	1376,16	1356,49	80
Zn	907 ± 2	1180,16	1180,16	81
Cd	765 ± 2	1038,16	1003,83	82
Hg	356,66 ± 0,02 (356,58)	629,82 (629,74)	827,50	83

* Extrapolated linearly as a function of the principal quantum number

3. Sublimation heats

On approximating the sublimation heats of the elements of field P , the maximum appears in the periodic curve at 0,3 to the right of the nitrogen group. As shown by the approximations the periodic curve is correct, the deviations being caused by the inaccurate approximation of the slope-curve. (Oxygen group.) The maximum of the slope-curve is, as a rule, exactly at the nitrogen group. The equation is as follows :

$$Q_{\text{subl.}}(p, n) \text{ kcal/g} \cdot \text{atom} = a_1 e^{b_1^2(p-3,3)^2} + (n-5) a_2 e^{-i_2^2(p-3)^2} \quad (8)$$

The values of constants are :

$$a_1 = 56,809$$

$$a_2 = 15,568$$

$$b_1^2 = 0,2950$$

$$b_2^2 = 0,3082$$

Table VII

Element	Sublimation heats		Literature
	Experimental kcal/g atom	Calculated kcal/g atom	
N	α 1,652 β 1,707	4,38	84
P	16,140	19,948	85
As	31,8 and 33,6	35,516	86
Sb	54,42 (56,00)	51,084	87
O	α 2,08 β 2,068 γ 2,188	3,968	88
S	$25,23 \pm 0,05$	15,56	89
Se	30,5 and 33	27,16	90
Te	35,7	38,756	91
Po	{ (34,00) $24,597 \pm 0,031$	50,352	91c 91d
F	1,686	1,37	92
Cl	7,43	6,15	93
Br	11,86	10,932	94
I	16,069 (and 14,881)	15,712	95
At	(16,5)	20,492	—
He	$0,01424 \pm 0,000015$	~ 0	96
Ne	0,448	0,463	97
A	1,86 (1,506)	1,557	98
Kr	2,678	2,651	99
Xe	3,790	3,745	100
Em	$\sim 4,8$	4,839	101

In the periodic curves of sublimation heats of the elements of field P below the main stepwise line the maximum appears at 0,2 to the left of group 4,

while that of the slope-curve falls exactly to group 4. The approximation equation is:

$$Q_{\text{subl.}}(p, n) \text{ kcal/g atom} = a e^{-b^2(p-1,8)^2} + (6-n) \cdot [a(p-2) + \beta] \quad (9)$$

The values of constants are:

$$\begin{aligned} a &= 46,74 & \alpha &= 14,58 \\ b^2 &= 0,09076 & \beta &= 25,33 \end{aligned}$$

Table VIII

Element	Sublimation heats		Literature
	Experimental kcal/g atom	Calculated kcal/g atom	
Ga	$65,6 \pm 0,5$	65,61	102
In	$\sim 57,4 \pm 3$	54,86	103
Tl	$43,39 \pm 0,1$	44,11	104
Sn	$71,9 \pm 2$	71,9	105
Pb	$46,5 \pm 0,2$	46,57	106
Bi	$\begin{cases} 41,2 & (47,49) \\ 48,1 \pm 0,6 \end{cases}$	41,02	107

The values of the sublimation heat of elements of fields S are represented by the following two approximation equations:

$$Q_{\text{subl.}}(s, n) \text{ kcal/g atom} = a e^{-b_1^2(s-3)^2} + (4-n) a' e^{-b_1'^2(s-3)^2} \quad (10a)$$

$$Q_{\text{subl.}}(s, d, n) \text{ kcal/g atom} = a e^{-b_2^2(s+d-11,3)^2} + (4-n) a' e^{-b_2'^2(s+d-11)^2} \quad (10b)$$

The values of constants are:

$$\begin{aligned} a &= 76,899 & a' &= 16,60 \\ b_1^2 &= 0,2405 & b_1'^2 &= 0,6278 \\ b_2^2 &= 1,4556 & b_2'^2 &= 1,3053 \end{aligned}$$

The non-extrapolated experimental values of melting points, boiling points and heats of sublimation of other elements of fields S and P are given in the Table X. Summarizing is necessary, as between earlier determinations and recent data there are often appreciable differences.

Table IX

Element	Sublimation heats		Literature
	Experimental kcal/g atom	Calculated kcal/g atom	
Li	$37,960 \pm 0,15$	24,25	108
Na	$24,5 \pm 0,1$	22,9	109
K	$22,23 \pm 0,2$	21,55	110
Rb	$20,58 \pm 0,2$	20,20	111
Cs	$18,98 \pm 0,2$	18,85	112
Fr	$(17,38 \pm 0,2)^*$	17,50	—
Ca	$48,5 \pm 1$	51,218	113
Sr	$39,2 \pm 1$	42,36	114
Ba	32,4 (40,9)	33,49	115
Ra	$(25,0 \pm 1)^*$	24,63	—
Cu	$80,287 \pm 0,086$	67,46	116
	$81,080 \pm 0,3$		
Ag	$64,1 \pm 0,7$	50,86	117
	70,9, 67,8 and 68		
Au	$84,6 \pm 0,8$	(34,26)	118
Mg	$35,9 \pm 0,3$	42,18	119
Zn	$31,35 \pm 0,24$	37,68	120
Cd	$28,0 \pm 1,0$	33,18	121
Hg	$15,4025 \pm 0,2$	(28,68)	122

*Extrapolated linearly as a function of the principal quantum number

Table X

Element	Melting points		Literature	Boiling points		Ref.	Subl. heats kcal/g atom	Literature
	°C	°K		°C	°K			
Be	$1283 \pm 1(1316)$	1557,16	(123)	2970 ± 50	3243,16	(124)	$76,57 \pm 0,37$	(125)
B	2000—2075	2275— 2350	(126)	2427 ± 200	2700	(127)	95 and 140,90	(128)
Al	660 ± 1	933,16	(129)	2477 ± 50	2750	(130)	$77,42 \pm 1,41$	(131)
C	>4700	>5000	(132)	>5000	>5300	(133)	170,4, 141,2, 136,1, 125,0	(134)
Si	1423 ± 10	1693,16	(135)	2630	2903	(136)	105 ± 12 and 112 ± 3	(136)
Ge	$937,2 \pm 0,5$	1210,36	(137)	2686,84	2960	(139)	$\begin{cases} 84,0 \pm 1,5 \\ 89 \pm 2 \\ 91,5 \pm 3,0 \end{cases}$	(140)
H	$-259,2 \pm 0,2$	13,96	(141)	$-252,79 \pm 0,01$	20,37	(142)	0,247	(143)

A. RÉNYI and G. SZÉKELY* have dealt with these approximation problems and suggested the equations: $y = \frac{a}{1 + bx^3}$, and $y = \frac{a}{1 + bx^2}$. The reliability of these equations was examined in the approximation of boiling points of the elements of field P. The approximation equation is:

$$T_{b.p.}(p, n) ^\circ K = \frac{a_1}{1 + b_1(p - 3)^3} + (n - 5) \frac{a_2}{1 + b_2(p - 3)^3} \quad (11)$$

The values of constants are:

$$\begin{array}{ll} a_1 = 1598,16 & a_2 = 521,76 \\ b_1 = 0,3005 & b_2 = 0,4 \end{array}$$

Table XI

Element	Experimental	Boiling points $^\circ K$	
		Calculated according to equation	
		(5)	(11)
N	77,34	85,03	32,88
P	553,66	595,75	554,64
As	906,16	1106,47	1076,40
Sb	1598,16	1617,19	1598,16
O	90,154	297,97	110,84
S	717,76	580,11	483,52
Se	958,06	862,00	856,20
Te	1262,96	1144,39	1228,88
Po	—	1426,53	1601,56
F	85,26	156,79	96,8
Cl	239,05	279,72	221,03
Br	(331,96) 391,16	402,65	345,26
J	457,16	525,58	469,49
At	—	648,51	593,72
He	4,216	—	—
Ne	27,07	29,92	42,70
A	87,29	72,17	86,92
Kr	119,82	114,42	131,14
Xe	165,04	156,67	175,36
Em	211,36	198,92	219,58

*Institute of Applied Mathematics, Hungarian Academy of Sciences, Budapest

As shown in the data of Table XI with the aid of equation (11) this yields fair results. The approximation of the melting points of the elements of field P also resulted in reliable data. The approximation equation is :

$$T_{m.p.}(p, n) ^\circ K = \frac{a_1}{1 + b_1(p - 3)^3} + (n - 5) \frac{a_2}{1 + b_2(p - 3)^3} \quad (12)$$

The values of the constants are :

$$\begin{array}{ll} a_1 = 903,66 & a_2 = 521,76 \\ b_1 = 0,168 & b_2 = 0,4 \end{array}$$

Table XII

Element	Melting points $^\circ K$		
	Experimental	Calculated according to equation	
		(2)	(12)
N	63,14	32,77	43,61
P	317,46	313,74	330,29
As	—	594,71	616,98
Sb	903,66	875,68	903,66
O	54,363	46,51	75,75
S	385,96	272,20	308,39
Se	490,16	497,89	541,04
Te	722,96	723,58	773,68
Po	(527,16)	949,27	1006,32
F	53,54	57,28	84,38
Cl	172,12	174,26	184,93
Br	265,86	291,24	285,22
J	386,76	408,22	385,52
At	—	525,20	485,82
He	0,0001	0,76	—
Ne	24,56	39,88	26,11
A	83,78	79,00	71,81
Kr	115,6	118,12	117,52
Xe	160,56	157,24	163,23
Em	202,16	196,36	208,94

Whereas the heats of sublimation of the elements of field P , as well as the melting points, boiling points and heats of sublimation of the elements of

field P below the main stepwise line, can be less inaccurately approximated with equations of the type $Y = \frac{a}{1 + bx^3}$ than by an exponential expression. The heats of sublimation of field P are given by the equation:

$$Q_{\text{subl.}}(p, n) \text{ kcal g atom} = \frac{a_1}{1 + b_1(p-3)^3} + (n-5) \frac{a_2}{1 + b_2(p-3)^3} \quad (13)$$

The values of constants are:

$$\begin{aligned} a_1 &= 36,8 & a_2 &= 8,77 \\ b_1 &= 0,2 & b_2 &= 0,2249 \end{aligned}$$

Table XIII

Element	Sublimation heats kcal/g atom		
	Experimental	Calculated according to equation	
		(8)	(13)
N	α 1,652 β 1,707	4,38	10,49
P	16,14	19,948	19,26
As	31,8 and 33,6	35,516	28,03
Sb	54,42	51,084	36,8
O	α 2,08 β 2,068 γ 2,188	3,968	9,19
S	23,62	15,56	16,35
Se	30,5 and 33	27,16	23,51
Te	35,7	38,756	30,67
Po	(34,00)	50,352	37,83
F	1,686	1,37	4,77
Cl	7,43	6,15	7,90
Br	11,86	10,932	11,03
J	16,069	15,712	14,16
At	(16,5)	20,492	17,29
He	0,01424	0	0,79
Ne	0,448	0,463	2,03
A	1,86 (1,506)	1,557	3,27
Kr	2,678	2,651	4,51
Xe	3,790	3,745	5,75
Em	4,8	4,839	6,99

The values of the boiling points and the heats of sublimation of the elements of fields S could be approached instead of equation $y = \frac{a}{1 + bx^3}$, by the expression $y = \frac{a}{1 + bx^2}$. Thus the equation representing the boiling point values of the elements of fields S is :

$$T_{b.p.}(s, n) ^\circ K = \frac{a_1}{1 + b_1(s - 3)^2} + (4 - n) \frac{a_2}{1 + b_2(s - 3)^2} \quad (14a)$$

$$T_{b.p.}(s, d, n) ^\circ K = \frac{a_1}{1 + b'_1(s + d - 11)^2} + (4 - n) \frac{a_2}{1 + b'_2(s + d - 11)^2} \quad (14b)$$

The values of constants are :

$$\begin{array}{ll} a_1 = 2868,16 & a_2 = 418,00 \\ b_1 = 0,4493 & b_2 = 0,6379 \\ b'_1 = 1,4303 & b'_2 = 1,4737 \end{array}$$

Table XIV

Element	Boiling points $^\circ K$		
	Experimental	Calculated according to equation	
		(7a,b)	(14a,b)
Li	1609,16	1221,32	1260,75
Na	1154,46	1120,85	1143,06
K	1035,36	1020,38	1025,37
Rb	969,16	919,91	907,68
Cs	858,16	819,44	789,99
Fr	773,16	718,97	672,30
Ca	1970,16	2215,10	1978,99
Sr	1639,16	1931,92	1723,79
Ba	1419,16	1648,74	1468,59
Ra	1173,16	1365,56	1213,39
Cu	2868,16	2868,16	2868,16
Ag	2443,0 and 2460,16	2468,16	2450,16
Au	3220,16	2068,16	2032,16
Mg	1376,16	1356,49	1349,16
Zn	1180,16	1180,16	1180,16
Cd	1038,16	1003,83	1011,16
Hg	629,82	827,50	842,16

Thanks are expressed to Prof. Z. G. SZABÓ not only for submitting the thesis, but also for his valuable theoretical and practical advices offered during the course of the present study, and for his aid rendered in many ways. Similarly thanks are due to P. HUHN, and Prof. A. RÉNYI and G. SZÉKELY for the valuable mathematical discussions.

SUMMARY

The periodic curves established for the values of melting points, boiling points and heats of sublimation of the elements of fields S and P were mathematically approached by functions of the type of $ae^{-b^2x^2}$. The parameters of the curves were determined by the GAUSSIAN least squares method. In general, the values found were in agreement with the data of literature.

Addendum

Most recently it had been pointed out by K. SINGER in his paper [Nature, **181**, 262 (1958)] that the LENNARD — JONES potential, expressing the energy of interaction between spherically symmetrical molecules (both in solid and liquid state) can be well approximated as a function of distance by the superposition of two GAUSSIAN curves. Thus it is reasonable that the values of the melting point, boiling point and sublimation heat of the elements, depending on the interaction between molecules and atoms, respectively, were also to be approximated sufficiently as a function of principal quantum number and number of valency electrons by a GAUSSIAN curve. (See "New periodic functions" Parts II and III.) Namely this latter two atomic properties are in connection with atomic, metallic or molecular distance.

LITERATURE

1. Z. G. SZABÓ, B. LAKATOS: Naturwiss. **39**, 486 (1952). (New periodic functions, I)
2. Z. G. SZABÓ, B. LAKATOS: Acta Chim. Hung. **4**, 129 (1954). (New periodic functions, II)
3. B. LAKATOS: Naturwiss. **41**, 355 (1954); Z. Phys. Chem. **206**, 41 (1956).
- 4a. F. HENNING, J. OTTO: Phys. Z. **37**, 633, 639 (1936).
- 4b. W. F. GIAQUE, J. O. CLAYTON: J. Am. Chem. Soc. **55**, 4878 (1933).
- 4c. D. W. ROBINSON: Proc. Roy. Soc., **225A**, 393 (1954).
- 5a. J. H. HILDEBRAND, G. J. ROTARIU: J. Am. Chem. Soc. **73**, 2524 (1951).
- 5b. R. E. POWELL, T. S. GILMAN, J. H. HILDEBRAND: J. Am. Chem. Soc., **73**, 2525 (1951).
- 5c. F. E. YOUNG, J. H. HILDEBRAND: J. Am. Chem. Soc. **64**, 839 (1942).
- 5d. K. K. KELLEY: U. S. Bur. Mines Bull., **393** (1936).
- 6a. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. S. N. 17. »Arsen« (Verlag Chemie, Weinheim) 1952. p. 135
- 7a. J. A. HALL: Proc. Roy. Soc. **186A**, 180 (1946).
- 7b. C. DROTSCHMANN: Arch. Metallk. **1**, 161 (1947).
- 7c. R. VOGEL, D. HORTSMANN: Arch. Eisenhüttenw. **23**, 127 (1952).
- 7d. The International Temperature Scale of 1948. (Antimony point).
- 7e. J. R. PATTISON: Research **11**, 192 (1958).
- 8a. See 4a.
- 8b. F. HENNING: Temperaturmessung. (J. A. B. Verlag, Leipzig) 1951. p. 261.
- 8c. H. J. HOGE: J. Research Natl. Bur. Stand. Res. Paps. 2081 (1950).
- 9a. SMITH, CARLSON: Z. phys. Chem. **77**, 661 (1911).
- 9b. C. DUFRAISSE, C. PINAZZI, J. BAGET: Compt. rend. **222**, 497 (1946).
- 10a. T. SATO, H. KANEKO: Technol. Repts. Tôhoku Univ. **14**, 45 (1950).
- 10b. K. NIWA, Z. SIBATA: J. Faculty Sci. Hokkaido Imp. Univ. **3**, 75 (1940).
- 10c. H. KREBS: Z. Metallkunde **40**, 29 (1949).
- 10d. O. KUBASCHIEWSKI: Z. Elektrochem. **54**, 275 (1950).
- 10e. G. BORELIUS, A. PAULSON: Ark. Met. Astr. Fys. **33A**, Paper 7, 16 pp.
- 10f. C. E. PETERS, D. W. RAU: U. S. Patents 2575392, Nov. 20, 1951.
- 10g. S. YAMAMOTO, T. YOSHIOKA: Scient. Repts. Tôhoku Univ., First Ser., **36**, 151 (1952).

11. F. C. KRACEK: *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1989 (1941).
- 11a. J. WEIDEL: *Z. Naturforsch.* **9a**, 697 (1954).
- 11b. A. S. EPSTEIN, H. FRITZSCHE, K. LARK—HOROVITZ: *Phys. Rev.* **107**, 412 (1957).
- 11c. R. E. MACHOL, E. F. WESTRUM: *J. Phys. Chem.* **62**, 361 (1958).
12. C. R. MAXWELL: *J. Chem. Phys.* **17**, 1288 (1949); **14**, 569 (1946).
13. JIH-HENG HU, D. WHITE, H. L. JOHNSTON: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5642 (1953).
14. W. F. GIAUQUE, T. M. POWELL: *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 1970 (1939).
- 15a. Selected Values of Thermodynamic Properties (National Bureau of Standards, Washington) June 30, 1947.
- 15b. H. B. BAKER: *J. Chem. Soc.*, **123**, 1223 (1923).
- 16a. K. J. FREDERICK, J. H. HILDEBRAND: *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1436 (1938).
- 16b. A. A. KUZ'MENKO, J. A. FIATKOV: *Ж. Общ. Хим. (Z. allg. Chem.)* **19**, 1007 (1949).
- 16c. See 15b.
- 17a. G. O. JONES: *Sci. Progr.* **40**, 31 (1952).
- 17b. J. S. DUGDALE, F. E. SIMON: *Proc. Roy. Soc.* **218A**, 291 (1953).
- 17c. W. H. KEESOM: *Helium* (Elsevier Publ. Amsterdam) 1942.
- 17d. R. B. DINGLE: *Adv. Phys.* **1**, 111 (1952).
- 18a. See 4a.
- 18b. K. CLUSIUS: *Z. phys. Chem.* **31B**, 465 (1936).
- 18c. K. CLUSIUS, K. WEIGAND: *Z. phys. Chem.*, **42B**, 115 (1939).
- 19a. A. M. CLARK, F. DIN, J. ROBR: *Physica* **17**, 876 (1951).
- 19b. K. CLUSIUS, A. FRANK: *Z. Elektrochem.* **49**, 308 (1943).
- 19c. K. CLUSIUS, K. WEIGAND: *Z. Phys. Chem.* **46B**, 15 (1940).
- 19d. C. DOMB: *Nature* **175**, 661 (1955).
- 19e. J. A. MORRISON, L. E. DRAIN: *J. Chem. Phys.* **19**, 1063 (1951).
- 19f. M. P. FREEMAN, G. D. HALSEY: *J. Phys. Chem.* **60**, 119 (1956).
- 20a. E. JUSTI: *Phys. Z.* **36**, 571 (1935).
- 20b. K. CLUSIUS, K. WEIGAND: *Z. phys. Chem.*, **46B**, 16 (1940).
- 20c. See 19f.
- 21a. K. CLUSIUS, K. WEIGAND: *Z. phys. Chem.*, **46B**, 17 (1940); **38B**, 81 (1937).
- 21b. See 19f.
22. W. GRAY, W. RAMSAY: *Z. phys. Chem.* **70**, 116 (1910).
- 23a. G. B. ADAMS, H. L. JOHNSTON, E. C. KERR: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4784 (1952).
- 23b. W. F. ROESER, J. I. HOFFMAN: *J. Research Nat. Bur. Standards* **13**, 673, 675 (1934).
- 23c. W. M. CRAIG, G. W. DRAKE: *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 584 (1934).
- 23d. J. JACH, F. SEBBA: *Trans. Faraday Soc.* **50**, 226 (1954).
- 23e. O. H. HENRY, E. L. BADWICK: *Am. Inst. Mining Met. Engrs. Inst. Metals Div. Metals Techn.*, **14**, Tech. Pub. No. 2159, 5 (1947).
- 23f. L. RICCOBONI, A. FOFFANI, T. PERLOTTO: *Gazz. chim. ital.* **79**, 344 (1949).
- 23g. W. J. SVIRBELY, S. M. SELIS: *J. Phys. Chem.* **58**, 33 (1954).
- 23h. L. DEFFET: *Bull. Soc. Chim. Belg.* **49**, 223 (1940).
- 23i. C. DODD: *Proc. Phys. Soc.* **63B**, 662 (1950).
- 24a. S. VALENTINER: *Z. anorg. und allg. Chem.* **277**, 201 (1954).
- 24b. G. CARERI, A. PAOLETTI, F. L. SALVETTI: *Nuovo cimento* **11**, 399 (1954).
- 24c. R. E. ECKERT, H. G. DRICKAMER: *J. Chem. Phys.* **20**, 13 (1952).
- 24d. A. J. GOSS, E. V. VERNON: *Proc. Phys. Soc.* **65B**, 905 (1952).
- 24e. A. N. CAMPBELL, R. M. SCREATON, T. P. SCHAEFER, C. M. HORVEY: *Can. J. Chem.* **33**, 511 (1955).
- 24f. See 23g.
- 24g. W. A. ROTH, I. MEYER, H. ZEUMER: *Z. anorg. Chem.* **214**, 315 (1933); **216**, 303 (1934).
- 24h. See 23e.
- 25a. W. A. ROTH, I. MEYER, H. ZEUMER: *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **214**, 316 (1933).
- 25b. G. GRUBE, A. SCHMIDT: *Z. Elektrochem.* **42**, 206 (1936).
- 26a. H. FORESTIER, J. MAURER: *Compt. rend.* **232**, 1664 (1951).
- 26b. See 8b, pp. 263, 269.
- 26c. K. G. KHOMYAKOV, V. A. KHOLLER, S. A. ZHVANKOV: *Вестник Москв. Унив. (Mitt. Univ. Moskau)* **7**, no. 3. Ser. Fiz. Mat. Estesten. Nauk no. 2. 41—49 (1952).
- 26d. G. M. POUND, V. K. LAMER: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2323 (1952).
- 26e. See 24c.
- 26f. E. PEIẖFL: *Berg- u. hüttenmänn. Monatsh. montan. Hochschule Leoben* **93**, 248 (1948).
- 27a. See 26a.
- 27b. See 26b.
- 27c. S. UMINO: *Techn. Rep. Tôhoku Univ.* **15**, 197 (1926).

- 27d. A. MAGNUS, F. OPPENHEIMER: *Z. anorg. und allgem. Chem.* **168**, 305 (1927).
- 27e. See 24e.
- 27f. S. V. AVAKYAN, N. F. LASHKO: Докл. Акад. Наук СССР. (Ber. Akad. Wiss. UdSR) **65**, 29 (1949).
- 28a. F. MYLIUS, E. GROSCHUFF: *Z. anorg. und allgem. Chem.* **96**, 245, 261 (1916).
- 28b. See 26a.
- 28c. G. MASING, P. RAHLS, W. SCHAARWÄCHTER: *Z. Metallkunde*, **40**, 333 (1949).
- 28d. See 27f.
- 28e. V. P. BUTUZOV, M. G. GONIKBERG, S. P. SMIRNOV: Докл. Акад. Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSR) **89**, 651 (1953).
- 29a. T. B. DOUGLAS, L. F. EPSTEIN, J. L. DEVER, W. H. HOWLAND: *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 2144 (1955).
- 29b. S. B. KILNER: *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5221 (1952).
- 29c. D. S. JESSEMAN: U. S. Atomic Energy Commission Publ. 1949 (NEPA-193) p. 54.
- 29d. O. N. SALMON, D. H. AHMANN: *J. Phys. Chem.* **60**, 13 (1956).
- 30a. D. C. GINNINGS, T. B. DOUGLAS, A. F. BALL: *J. Research. Nat. Bur. Standards* **45**, 23 (1950).
- 30b. T. B. DOUGLAS, A. F. BALL, D. C. GINNINGS, W. D. DAVIS: *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2472 (1952).
- 30c. T. E. POCHAPSKY: *Phys. Rev.* **84**, 553 (1951).
- 30d. V. I. DANILOV, D. S. KAMENETSKAYA: Докл. Акад. Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSR) **74**, 237 (1950).
- 30e. R. E. MEYER, N. H. NACHTRIEB: *J. Chem. Phys.* **23**, 405 (1955).
- 31a. See 30b.
- 31b. K. NEUMANN, K. SCHMOLL: *Naturwiss.* **39**, 131 (1952).
- 31c. L. G. CARPENTER, C. J. STEWARD: *Phil. Mag.* **27**, 551 (1939).
- 32a. L. LOSANA: *Gazz. chim. ital.* **65**, 855 (1935).
- 32b. F. HOFFMANN, A. SCHULZE: *Phys. Z.* **36**, 453 (1935).
33. K. CLUSIUS, H. STERN: *Z. angew. Phys.* **6**, 194 (1954).
- 34a. See 32b.
- 34b. See 8b., pp. 264, 269.
- 35a. See 32b.
- 35b. See 34b.
- 35c. E. D. EASTMAN, D. D. CUBICCIOTTI, C. D. THURMOND: *Nat. Nucl. Energy Ser.* **19B**, Paper 2 (1950).
- 36a. See 32b.
- 36b. See 34b.
- 36c. See 35c.
37. M. CURIE, A. DEBIERNE: *Compt. rend.* **151**, 524 (1910); *Radium* **7**, 309 (1910); *Chem. Ztg.*, **34**, 969 (1910).
- 38a. F. HOFFMANN, W. MEISSNER: *Ann. Phys.* **60**, 201 (1919).
- 38b. See 8b, p. 265.
- 38c. H. F. STIMSON: *J. Research Nat. Bur. Standards* **42**, 209 (1949); *The International Temperature Scale of 1948*.
- 39a. See 38c. (Silver point).
- 39b. V. I. PATROVITSY: *Sbornik Trudov Vsesoyuz. Nauk No. 2*. (1941).
- 39c. J. OISHI, M. AWANO, T. MOCHIZUKI: *J. Phys. Soc. Japan* **11**, 311 (1956); cf. C. A. **50**, 9130, a, b.
- 39d. See 7e.
- 39e. C. TINGWALDT, H. KUNZ: *Optik* **15**, 333 (1958).
- 40a. See 38c (Gold point).
- 40b. See 39a.
- 40c. H. MOSER, J. OTTO, W. THOMAS: *Z. Phys.* **147**, 59, 76 (1957).
- 40d. See 39c.
- 40e. See 7e.
- 40f. See 39e.
41. D. R. STULL, R. A. McDONALD: *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5293 (1955).
- 41a. J. H. SCHAU, H. C. BURNETT: *J. Research Nat. Bur. Standards* **49**, 155 (1952).
- 41b. F. H. HORN: *Phys. Rev.* **84**, 885 (1951).
- 41c. G. A. MELLOR: *J. Inst. Metals* **77**, 163 (1950).
- 41d. See 26f.
- 41e. S. MORITA: *Repts. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **16**, 55 (1947).
- 42a. E. H. McLAREN: *J. Appl. Phys.*, **25**, 808 (1954).

- 42b. See 26f.
43a. W. F. ROESER: J. Research Nat. Bur. Standards **3**, 343 (1929).
43b. See 8b, pp. 263, 269.
43c. See 26c.
44a. T. B. DOUGLAS, A. F. BALL, D. C. GINNINGS: J. Research Nat. Bur. Standards **46**, 334 (1951).
44b. W. HAUSE, J. OTTO: Ann. Phys. **9**, 486 (1931).
44c. A. SMITH, G. J. MULLER: Z. Phys. Chem. **36B**, 288 (1937).
44d. R. H. BUSEY, W. F. GIAUQUE: J. Am. Chem. Soc. **75**, 806 (1953).
44e. V. N. KOSTRYUKOV, P. G. STRELKOV: Ж. Физ. Хим. (Z. Phys. Chem.) **28**, 1825 (1954).
45a. A. S. FRIEDMAN, D. WHITE: J. Am. Chem. Soc., **72**, 3931 (1950).
45b. See 4a.
46. A. SMITH, G. BOKHORST: Z. phys. Chem. **91**, 249 (1916).
47a. O. RUFF, S. MUGDEN: Z. anorg. und allg. Chemie **117**, 147, 153 (1921).
47b. A. EUCKEN: Metallwirtschaft **15**, 63, 68 (1936).
47c. S. J. BRODERICK, W. F. EHRET: J. Phys. Chem. **35**, 3322 (1931).
48a. See 7b.
48b. W. C. CALDWELL: J. Appl. Phys. **12**, 780 (1941).
49a. J. G. ASTON, G. W. MOESSEN: J. Chem. Phys. **21**, 948 (1953).
49b. See 38c. (Oxygen point).
50a. See 38c. (Sulphur point).
50b. J. A. BEATTIE, M. BENEDICT, B. E. BLAISDELL: Proc. Am. Acad. Arts. Sci. **71**, 327 (1937).
51a. L. S. BROOKS: J. Am. Chem. Soc. **74**, 227 (1952).
51b. M. DE SELINCOURT: Proc. Phys. Soc. **52**, 348 (1940).
51c. See 10a.
52a. See 51a and R. E. MACHOL, E. F. WESTRUM, Jr.: J. Am. Chem. Soc. **80**, 2950 (1958).
52b. L. S. BROOKS: J. Am. Chem. Soc. **77**, 3211 (1955).
53. See 13.
54. See 14.
55a. A. BOUZAT, G. LELUAN: Compt. rend. **178**, 637 (1924).
55b. S. L. WRIGHT JR., A. W. C. MENZIES: J. Am. Chem. Soc. **52**, 4706 (1930).
55c. See 15b.
56a. J. N. LONGINESCU: J. Chim. phys. **25**, 72 (1928).
56b. L. J. GILLESPIE, L. H. FRASER: J. Am. Chem. Soc. **58**, 2260 (1936).
57a. R. BERMAN, C. A. SWENSON: Phys. Rev. **95**, 311 (1954).
57b. G. SCHMIDT, W. H. KEESOM: Physica **4**, 963 (1937).
57c. See 8b.
58. See 4a.
59a. See 19a.
59b. See 19b.
59c. See 19f.
60. A. MICHELS, T. WASSENAAR, TH. N. ZWIETERING: Physica **18**, 63 (1952).
60a. See 19f.
61a. A. MICHELS, T. WASSENAAR: Physica **16**, 253 (1950).
61b. K. CLUSIUS *et. al.*: Z. phys. Chem. **42B**, 111 (1939); **38B**, 81 (1937).
61c. See 19f.
62a. W. GRAY, W. RAMSAY: Z. phys. Chem. **70**, 116 (1910); J. Chem. Soc. **95**, 1073 (1909).
62b. J. E. VERSCHAFFELT: Comm. Phys. Lab. Leiden, p. 64 (1928).
63. R. SPEISER, H. L. JOHNSTON: J. Am. Chem. Soc. **75**, 1469 (1953).
64. E. J. KOHLMAYER, H. SPANDAU: Z. anorg. und allgem. Chem. **253**, 37 (1945).
65a. W. LEITGEBEL: Z. anorg. und allgem. Chem. **202**, 305, 313 (1931).
65b. See 47b, p. 65.
66a. W. LEITGEBEL: Metallwirtschaft **14**, 267 (1935).
66b. E. BAUR, R. BRUNNER: Helv. Chim. Acta **17**, 958 (1934).
66c. See 47b, pp. 23, 67.
67a. J. FISCHER: Z. anorg. und allgem. Chem. **219**, 1, 367 (1934); Festschr. Techn. Hochschule Breslau, 172 (1935).
67b. See 65a.
68. See 65a.
69. See 29c.
70. M. M. MAKANSI, C. H. MUENDEL, W. A. SELKE: J. Phys. Chem. **59**, 40 (1955).
71a. C. T. HEYCOCK, F. E. E. LAMPLUGH: Proc. Chem. Soc. (London), **28**, 4 (1912).
71b. M. M. MAKANSI, M. MADSEN, W. A. SELKE, C. F. BONILLA: J. Phys. Chem. **60**, 128 (1956).

- 72a. O. RUFF, O. JOHANNSEN: Ber. **38**, 3603 (1905).
- 72b. See 47b. p. 65.
- 72c. H. ROWE: Phil. Mag. **3**, 542 (1927).
- 73a. See 72a.
- 73b. D. H. SCOTT: Phil. Mag. **47**, 40 (1924).
- 74a. See 47b. p. 64.
- 74b. H. HARTMANN, R. SCHNEIDER: Z. anorg. und allgem. Chem. **180**, 279 (1929).
75. See 74b.
- 76a. O. RUFF, H. HARTMANN: Z. anorg. und allgem. Chem., **133**, 29, 38 (1924).
- 76b. See 74b, pp. 275, 289, 283.
- 76c. J. A. M. VON LIEMPT: Rec. trav. Chim. **55**, 468 (1936).
- 77a. H. STAUDE: Physikalisch-chemisches Taschenbuch. (Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig) p. 1166 (1949).
- 77b. See 47b, pp. 27, 63.
- 77c. O. RUFF: Z. Elektrochem. **32**, 515 (1926).
- 77d. See 66b.
- 78a. H. M. SCHADEL JR., C. E. BIRCHENALL: Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. (in J. Metals), **188**, 1134 (1950).
- 78b. A. P. LYUBIMOV, A. A. GRANOVSKAYA: Ж. физ. хим. (J. Phys. Chem.) **27**, 473 (1953).
79. See 47b, pp. 27, 63.
- 80a. A. SCHNEIDER, U. ESCH: Z. Elektrochem. **45**, 888 (1939).
- 80b. M. RICHNOW: Metall u. Erz, **38**, 32 (1941).
- 80c. J. H. SCHAUM, H. C. BURNETT: J. Research Nat. Bur. Standards **49**, 155 (1952).
- 81a. See 80b.
- 81b. See 67a.
- 81c. See 65a.
- 82a. See 80b.
- 82b. See 65a.
- 82c. KORDES, RAAS: Z. anorg. und allg. Chem. **181**, 229 (1929).
- 82d. CH. H. MAIER: J. Am. Chem. Soc. **48**, 356 (1926).
- 83a. See 38c. (Mercury point).
- 83b. J. A. BEATTIE, M. BENEDICT, B. EDWIN BLAISDELL: Proc. Am. Acad. Arts Sci. **71**, 327 (1937).
- 83c. See 44d.
- 83d. F. H. SPEDDING, J. L. DYE: J. Phys. Chem. **59**, 581 (1955).
84. K. K. KELLEY: U. S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, Bulletin, **383** (1935).
85. F. S. DANTON, H. M. KIMBERLEY: Trans. Faraday Soc. **46**, 912 (1950).
- 86a. S. HORIBA: Z. Phys. Chem. **106**, 295 (1923).
- 86b. L. BREWER: Natl. Nucl. Energy Series IV. **19B**, Paper 3 (1950).
- 86c. See 6a.
- 87a. See 84.
- 87b. See 86b.
- 88a. See 84.
- 88b. S. AOYAMA, E. KANDA: Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ., **24**, 107 (1935).
- 88c. K. CLUSIUS, F. KOMMERTZ: Z. Naturforsch. **4a**, 117 (1949).
- 88d. W. F. GIAUQUE, H. L. JOHNSTON: J. Am. Chem. Soc. **51**, 2300 (1929).
89. H. BRAUNE, S. PETER, V. NEVELING: Z. Naturforsch. **6a**, 32 (1951).
- 90a. See 10a.
- 90b. L. S. BROOKS: U. S. Atomic E. C. P. (A. E. C. D. — 2546) p. 12 (1948).
- 91a. See 51a.
- 91b. See 10b.
- 91c. Extrapolated by L. BREWER.
- 91d. See 52a.
92. See 13.
93. See 84.
- 95a. See 84.
- 95b. See 56b.
- 96a. J. KISTENMAKER: Physica **12**, 281 (1946).
- 96b. J. E. HAGENMACHER: Phys. Rev. **69**, 242 (1946).
- 97a. W. H. KEESOM, J. HAANTJES: Physica **2**, 460 (1935).
- 97b. K. CLUSIUS: Z. phys. Chem. **4B**, 1 (1929).
- 98a. See 19a.
- 98b. L. H. LUND: J. Chem. Phys. **13**, 317 (1945).

- 98c. See 18c.
99. See 18c.
99a. B. B. FISCHER, W. G. McMILLAN: *J. Phys. Chem.* **62**, 494 (1958).
100. K. CLUSIUS, K. WEIGAND: *Z. phys. Chem.* **42B**, 111 (1939).
101. J. D'ANS, E. LAX: *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*. (Springer Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg) p. 312 (1949).
102. See 63.
103a. J. S. ANDERSON: *J. Chem. Soc.* **1943**, 141.
103b. See 86b.
103c. E. C. BAUGHAN: *Trans. Faraday Soc.* **50**, 333 (1954).
104a. G. S. KVATEV: *J. Expt. Theoret. Phys. (U. S. S. R.)* **11**, 421 (1941).
104b. F. D. ROSSINI, D. D. WAGMAN, W. H. EVANS, S. LEVINE, I. JAFFE: *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties* (National Bureau of Standards, Washington) Circular 500. 1952.
105a. A. W. SEARCY, R. D. FREEMAN: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 5229 (1954).
105b. L. BREWER, R. F. PORTER: *J. Chem. Phys.* **21**, 2012 (1953).
106a. See 86b.
106b. See 103c.
107a. A. GRANOVSKAYA, A. LYNNIMOV: *J. Phys. Chem. (U. S. S. R.)*, **22**, 103 (1948).
107b. See 86b.
107c. M. YOSHIYAMA: *J. Chem. Soc. Japan* **62**, 204 (1941).
107d. See 47b.
107e. T. A. O'DONNELL: *Australian J. Chem.* **8**, 493 (1955).
108a. See 29a.
108b. See 74b. p. 275.
108c. C. HERRING: *Phys. Rev.* **82**, 282 (1951).
108d. See 86b.
108e. See 10d.
108f. A. R. GORDON: *J. Chem. Phys.* **4**, 100 (1936).
109a. See 70.
109b. See 30a.
109c. See 108f.
110a. A. R. GORDON: *J. Chem. Phys.* **4**, 102 (1936).
110b. See 108f, p. 102.
111. See 84.
112. J. B. TAYLOR, I. LANGMUIR: *Phys. Rev.* **51**, 753 (1937).
113a. D. E. DOUGLAS: *Proc. Phys. Soc.* **67B**, 783 (1954).
113b. D. H. TOMPLIN: *Proc. Phys. Soc.* **67B**, 787 (1954).
113c. See 47b, pp. 27, 63.
113d. Y. A. PRISELKOV, A. N. NYESZMEJANOV: Докл. Акад. Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSR) **95**, 1207 (1954).
113e. E. RUDBERG: *Phys. Rev.* **46**, 763 (1934).
114a. See 83b.
114b. See 84.
114c. A. E. VAN ARKEL, J. H. DE BOER: *Physica* **7**, 17 (1927).
114d. W. M. LATIMER: *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 1236 (1926).
114e. W. SCHNEIDER: *Doctoral Diss. Breslau, Techn. Hochschule* (1929).
115a. See 114d.
115b. E. RUDBERG, J. LAMPERT: *J. Chem. Phys.* **3**, 631 (1935).
116a. J. W. EDWARDS, H. L. JOHNSTON, W. E. DITMARS: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2467 (1953).
116b. H. N. HERSCH: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 1529 (1953).
116c. A. L. MARSHALL, R. W. DORNT, F. J. NORTON: *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1161 (1937).
116d. P. HARTECK: *Z. Phys. Chem.* **134**, 1 (1928).
117a. See 78a.
117b. C. L. MCCABE, C. E. BIRCHENALL: *J. Metals*, **5**; *Trans Am. Inst. Mining Met. Eng.* **197**, 707 (1953).
117c. R. D. FREEMAN, M. C. MICHEL: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4050 (1954).
117d. L. H. LONG: *Quart. Rev.* **7**, 134 (1953).
117e. Y. V. KORNEV, E. Z. VINTAIKIN: Докл. Акад. Наук СССР (Ber. Akad. Wiss UdSR) **107**, 661 (1956).
118. L. D. HALL: *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 757 (1951).
119a. See 86b.
119b. See 84.

- 119c. See 66b.
- 119d. A. SCHNEIDER, E. K. STOLL: *Z. Elektrochem.* **47**, 519 (1941).
- 120a. J. D. MCKINLEY JR., J. E. VANCE: *J. Chem. Phys.* **22**, 1120 (1954).
- 120b. J. E. VANCE, C. I. WHITMAN: *J. Chem. Phys.* **19**, 744 (1951).
- 120c. M. V. SMIRNOV, S. P. DETKOV: Докл. Акад. Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSR) **98**, 777 (1954).
- 120d. R. F. BARROW et al.: *Trans. Faraday Soc.* **51**, 1354 (1955).
- 120e. F. KOLEMANN, EGGERTON: *Phil. Trans.* **234A**, 177 (1935).
- 121a. D. A. EDWARDS, W. E. WALLACE, R. S. CRAIG: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5256 (1952).
- 121b. See 86b.
- 121c. See 103c.
- 122a. See 44d.
- 122b. K. NEUMANN, E. VÖLKER: *Z. phys. Chem.* **36A**, 288 (1937).
- 122c. T. M. DAUPHINEE: *J. Chem. Phys.* **19**, 389 (1951).
- 122d. See 83d.
- 123a. L. LOSANO: *Alluminio* **8**, 67 (1939).
- 123b. W. AICHHOLZER: *Berg- und hüttenmänn. Monatsh. montan. Hochschule Leoben* **93**, 100, 144 (1948).
- 123c. See 26f.
124. See 66b.
- 125a. R. SPEISER, H. L. JOHNSTON: Thirty-First Annual Convention of the Am. Soc. for Metals, Cleveland, Ohio, Oct. 17—21, 1949. Preprint No. 11. pp 26.
- 125b. R. B. HOLDEN, R. SPEISER, H. L. JOHNSTON: *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3897 (1948).
- 125c. R. SCHUMAN, A. B. GARRETT: *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 442 (1944).
126. J. CUEILLERON: *Compt. rend.* **219**, 209 (1944); **221**, 698 (1945); *Ann. chim.* **19**, 459 (1944).
127. Gmelins Handbuch der anorg. Chemie. SN. 13. Bor. 8. Auflage, Erg. (Verlag Chemie, Weinheim) 1954 p. 78.
- 128a. F. D. ROSSINI, L. H. LONG, R. G. W. NORRISH: *Phil. Trans.* **241A**, 587, 604 (1949).
- 128b. A. W. SEARCY, R. MYERS: A. C. S. Meeting, Los Angeles (1953); cf. D. SMITH, A. S. DWORKIN, E. R. VAN ARTSDALEN: *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 2654 (1953).
- 129a. See 26f.
- 129b. J. D. EDWARDS: *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **47**, 290 (1925).
- 129c. See 80b.
130. L. BREWER, A. W. SEARCY: *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5308 (1951).
131. See 130.
- 132a. H. STEINLE: *Z. angew. Mineral.* **2**, 28, 344 (1940).
- 132b. E. PODZIES: *Z. Phys.* **115**, 651 (1940).
- 132c. L. BREWER: *J. Chem. Phys.* **16**, 1165 (1948).
- 132d. L. BREWER: *Natl. Nucl. Energy Series IV.* **19B**, Paper 3, 5 (1950).
133. See 132d.
- 134a. H. D. SPRINGALL: *Research* **3**, 260 (1950).
- 134b. G. HEISENBERG: *Chem. Rev.* **20**, 145 (1937).
- 134c. P. GOLDFINGER, W. JEUNEHOMME: *Trans. Faraday Soc.* **32**, 1591 (1936).
- 134d. K. FAJANS: *Z. Phys.* **1**, 101 (1920); *Ber.* **56**, 2826 (1920).
- 135a. H. KLEINKNECHT: *Naturwiss.* **39**, 400 (1952).
- 135b. M. L. V. GAYLER: *Nature* **142**, 478 (1938).
- 135c. F. HOFFMANN, A. SCHULZE: *Phys. Z.* **38**, 901 (1937).
- 135d. H. WARTENBERG: *Z. anorg. und allgem. Chemie* **265**, 186 (1951).
- 135e. F. B. LITTON, H. C. ANDERSEN: *J. Electrochem. Soc.* **101**, 287 (1954).
- 135f. J. DE POSTIS, R. MURRAIRE: *Bull. soc. chim. France*, **1952**, 282.
136. See 47b.
- 137a. R. E. HONIG: *J. Chem. Phys.* **22**, 1611 (1954).
- 137b. E. C. BAUGHAN: *Quart. Rev.* **7**, 103 (1953).
- 137c. R. F. BARROW, H. C. ROWLINSON: *Proc. Roy. Soc.* **224A**, 374 (1954).
- 137d. C. E. MYERS, A. W. SEARCY: *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 526 (1957).
- 138a. E. S. GREINER, P. BREIDT: *J. Metals Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng.* **7**, (203) 187 (1955);
E. S. GREINER: *J. Metals* **4**, 648, 1039 (1952).
- 138b. E. S. CANDIDUS, D. TUOMI: *J. Chem. Phys.* **23**, 588 (1955).
- 138c. C. D. THURMOND: *J. Phys. Chem.* **57**, 827 (1953).
- 138d. E. BILLIG: *Proc. Roy. Soc.* **229A**, 346 (1955).
- 138e. F. X. HASSION, C. D. THURMOND, F. A. TRUMBORE: *J. Phys. Chem.* **59**, 1076 (1955).

- 138f. H. T. HALL: J. Phys. Chem. **59**, 1144 (1955).
 138g. S. E. BRADSHAW: J. Electrochem. Soc. **101**, 293 (1954).
 138h. S. X. HASSION, A. J. GOSS, F. A. TRUMBORE: J. Phys. Chem. **59**, 1118 (1955).
 138i. F. A. TRUMBORE, C. D. THURMOND, M. KOWALCHIK: J. Chem. Phys. **24**, 1112 (1956).
 139. A. W. SEARCY: J. Am. Chem. Soc. **74**, 4789 (1952).
 140a. A. W. SEARCY: U. S. Atomic Energy Commission Publ. 1951. (UCRL-1403) 10; J. Am. Chem. Soc. **74**, 4789 (1952).
 140b. R. E. HONIG: J. Chem. Phys. **22**, 1610 (1954).
 140c. K. LEHOVEC, J. ROSEN, A. MACDONALD, J. BRODER: J. Appl. Phys. **24**, 513 (1953).
 140d. A. W. SEARCY, R. D. FREEMAN: J. Chem. Phys. **23**, 88 (1955).
 141a. See 4a.
 141b. E. R. GRILLY: J. Am. Chem. Soc. **73**, 843 (1951).
 141c. E. C. KERR, E. B. RIFKIN, H. L. JOHNSTON, J. T. CLARKE: J. Am. Chem. Soc. **73**, 282 (1951).
 142a. J. G. ASTON, R. G. ASCAH: J. Chem. Phys. **22**, 2096 (1954).
 142b. A. S. BOROVIK—ROMANOV, P. G. STRELKOV: Докл. Акад. Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSR) **83**, 59 (1952).
 142c. D. WHITE, A. S. FRIEDMAN, H. L. JOHNSTON: J. Am. Chem. Soc. **72**, 3927 (1950).
 142d. R. W. BLUE, J. F. G. HICKS: J. Am. Chem. Soc. **59**, 1962 (1937).
 142e. See 4a.
 143a. See 141b.
 143b. H. L. JOHNSTON, J. T. CLARKE, E. B. RIFKIN, E. C. KERR: J. Am. Chem. Soc. **72**, 3933 (1950).
 143c. E. F. HAMMEL: J. Chem. Phys. **18**, 228 (1950).

NEUE PERIODISCHE FUNKTIONEN, III.

Die mathematische Approximation der periodischen Funktionen der Felder S und P

B. LAKATOS, D. KIRÁLY und J. BAYER

(Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität, Szeged)

Eingegangen am 23. Mai 1956

Die periodisch verlaufenden Kurven, festgestellt für die Werte von Schmelzpunkten, Siedepunkten und Sublimationswärmen der Elemente der Felder S und P wurden mathematisch mit der Funktion von dem Typ $ae^{-b^2x^2}$ angenähert. Die Parameter der Kurve wurde mit der GAUSS-schen Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. Die berechneten Werte zeigen im allgemeinen mit denen der Literatur eine annehmbare Übereinstimmung.

НОВЫЕ ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ, III.

Новое математическое приближение периодических функций полей S и P.

Б. ЛАКАТОШ, Д. КИРАЙ и Й. БАЙЕР

(Институт неорганической и аналитической химии Университета, г. Сегед)

Поступило 23. мая 1956 г.

Резюме

Кривые периодического хода, установленные для обозначения точки плавления, точки кипения и температуры сублимации элементов полей S и P, математически были приближены функцией типа $ae^{-b^2x^2}$. Параметры кривой определялись обычно методом наименьших квадратов ГАУССа. Литературные и расчетные величины, в общем, обнаруживают удовлетворительное совпадение.

Béla LAKATOS	} Szeged, Beloiannis tér 7
Dezso KIRÁLY	
Jenő BAYER	

NEW PERIODIC FUNCTIONS, IV.*

THE PERIODICITY OF ATOMIC HEATS OF THE TRANSITION METALS

B. LAKATOS, D. KIRÁLY and J. BAYER

(*Institute for Inorganic and Analytical Chemistry, University of Szeged, Szeged*)

Received May 23, 1956**

In Parts I, II, and III we presented a mathematical approximation of the periodic functions of the values of melting points, boiling points, heats of sublimation and work functions of elements [1, 2, 3]. The purpose of the present communication is to investigate the periodicity in the values of atomic heat of transition metals as a function of the number of d electrons.

The thermodynamical definition of heat capacities of one gram atom or atomic heats is

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (1a)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1b)$$

where $\partial U/\partial T$ and $\partial H/\partial T$, respectively, are the temperature derivatives of internal energy and enthalpy, respectively [4]. The change of enthalpy is: $dH = dU + p \cdot dv$ at constant pressure. It is evident that C_p is greater than C_v , at least with a quantity of heat equivalent to the volume work. When the volume of solids grows with the rise of temperature, the interatomic distance changes and in this way it also changes its mutual potential energy, namely there is some work to be carried out against the cohesive forces too, that is as the so-called internal work. The quantity of heat equivalent to this internal work also contributes to the value of atomic heat. According to NERNST [5], the relation between the two kinds of specific heat of solids is:

$$C_p - C_v = AC_p^2 T \quad (2)$$

where A is a constant in a great temperature interval and a function of the melting points thus varies according to the nature of substances:

$$A = \frac{0,0214}{T_{m.p.}}$$

*Part III: Acta Chim. Hung. **17**, 125 (1958).

**Presented December 13, 1957 by Z. G. SZABÓ

Equation (2) is necessary when the measured experimental heat capacities C_p are to be compared to the theoretically calculated C_v . However, under 50 °K we can take the two kinds of heat capacities as equal, because the volume coefficient of thermal expansion is very small.

It is important to establish what sort of energies determining the heat capacity based on equation (1a) must be taken into consideration. In solids, where atoms are fixed to lattice points or vibrate around a resting point, the energy is produced by this oscillating or vibrating power. The free electrons of metals also possess some energy, from which the electronic specific heat is $C_e = \gamma T$ — according to SOMMERFELD [6] — where γ is constant on metals with a 10^{-4} order of magnitude. Generally, the specific electronic heat is the 1/10—1/100 part of the atomic heat at room-temperature, but at low temperature (about 10 °K) it takes up a greater value than the atomic heat. According to the DEBYE theory [7], the average energy of one gram-atom is :

$$U = \frac{9Lh}{\nu_{\max}^3} \int_0^{\nu_{\max}} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu$$

where L is AVOGADRO's number, ν the vibration frequency, h PLANCK's universal constant, k the BOLTZMAN constant. Applying the notations :

$$\frac{h\nu_{\max}}{k} = \Theta_D \quad \frac{h\nu}{kT} = y \quad \frac{h\nu_{\max}}{kT} = x$$

we get the equation :

$$U = 3RT \cdot 3 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^x \frac{y^3}{e^y - 1} dy = 3RT \cdot D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \quad (3)$$

This integration, consequently the differentiation equ. (1a) cannot be carried out by explicit formulas, however, there are tables in which the values of U and its derivative can also be found as the function of Θ_D/T [8, 9].

In limiting case at high temperature the exponential members, according to THIRRING's investigations [10], can be expanded in a series and on supposing that Θ_D is constant, the value of C_v is :

$$C_v = 3R \left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^2 + \frac{1}{560} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^4 \dots \right]. \quad (4)$$

At low temperature the integrand can be converted into an infinite geometrical series, and so, supposing Θ_D is constant, we get the following equation :

$$C_v = 464,5 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (5)$$

From these it is evident that the DEBYE function satisfies the following conditions

$$\begin{array}{ll} \text{in the case } T \longrightarrow 0 & C_v \longrightarrow 0 \\ \text{in the case } T \longrightarrow \infty & C_v \longrightarrow 3 R \end{array}$$

however in that case, if T tends to zero, the reduction of C_v is not exponential as in the EINSTEIN function, but it is proportional to T^3 . In this way, at low temperature, it is more consistent to the results of experiments. According to KARAPETYANTS, this is the best approximation of specific heat at low temperature, namely he proved that in the case of $\Theta_D/T > 12$ the average error is less than 1%.

It was supposed at the differentiation of the equ. (3), that the Θ_D characteristic temperature is constant. This presumption is not strictly valid. Investigating, among others, values of atomic heat and of characteristic temperatures of cobalt and nickel, CLUSIUS and SCHACHINGER [12] subtracted the electronic specific heat from values of atomic heat measured between 15 °K and 270 °K and from this they obtained a nearly constant Θ_D value at certain temperature intervals. KELLY and McDONALD [13] assumed as a generalization, $\Theta_D = \Theta_D(T)$, that on differentiating equ. (3), the following equation is obtained:

$$C_v = 3R \left[D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) - D' \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \left(\frac{\Theta_D}{T} - \frac{d\Theta_D}{dt} \right) \right]$$

where D' is the derivative of DEBYE function according to Θ_D/T . They present four methods for the calculation of characteristic temperature, and they brought it in connection with the characteristic temperature of BLOCH—GRÜNEISEN's formula concerning electric resistance [14]. Likewise, LEIBFRIED and BRENIĆ took the temperature dependence of the characteristic temperature into consideration in their quantum-mechanical calculations concerning heat capacity [15].

TARASOV has pointed out that the equation (5) is only valid if the bond strength is nearly the same in each of the three directions of the axis of crystal [16]. The specific heat of layer lattice is directly proportional to T^2 and in the case of one dimensional lattice with T . (This was proved also theoretically by FRENKEL [17].) Gallium, graphite and boron nitride possess layer lattices, consequently it is to be expected that their heat capacity will be directly proportional to T^2 , in accordance with DWORKIN's and SORBO's observations [18, 19]. In his book BRILLOUIN [20] calculated with the far more realizable critical wavelength instead of the limiting frequency. He obtained three different characteristic temperatures, due to the differences in velocity of propagation of polytropic directioned waves in an anisotropic medium.

The atomic heats and the atomic volumes of elements show identical courses in each row of the periodic system, according to LEBEDJEV's investigations [21]. He could compute the approximate values of the so far unknown atomic heats.

HARKINS and HALL [22] calculated the atomic frequency of elements from the values of different physical properties (compressibility, thermal expansion, melting point, atomic volume, etc.) by the known relations [22—26] and they plotted the reciprocal values of atomic frequency against atomic numbers. They found that reciprocal values of atomic frequency and of the melting point, the atomic volume, the compressibility and finally the heat-coefficient of thermal expansion show similar periodicity. So far we have dealt with the periodic functions of the periodical properties which are indirectly proportional to the bond strength of the lattice. These properties are simple functions of the principal quantum number within a column of the periodic system based on the fine distribution of electrons. According to the preceding conditions, it seems worthy of plotting the Θ_D characteristic temperatures, instead of atomic frequencies. It is problematical, which of the Θ_D values of the different elements are suitable to take into account and to compare. *E.g.* according to CLUSIUS' and SCHACHINGER's investigations [12] the characteristic temperature of cobalt except for some intervals changes with temperature. The further study of data of specific heat also shows that the characteristic temperature is nearly constant at low temperature (under about 10 °K—20 °K) and over about 50 °K, consequently one can suitably compare in these two temperature ranges the characteristic temperature of elements. Equ. (5) is valid at low temperature, the simplicity of this, and the fact that most of the measurements were carried out at low temperature (partly because of superconducting state, partly because of studying the possibilities of conversions of thermodynamical functions) favours the two possibilities for the characteristic temperature, which can be calculated from the atomic heats measured at low temperature. At this temperature the right side of equ. (2) is zero, but the electronic specific heat must be taken into consideration. Plotting C_v/T against T^2 , and presuming that Θ_D is really constant we have to obtain a straight line :

$$\frac{C_v}{T} = \gamma + \left(464,5 \frac{1}{\theta_D^3} \right) T^2 \quad (6)$$

from the slope of which Θ_D can be calculated, knowing the measured heat capacity and T . Consequently, it is necessary to know the value of atomic heat at low temperature for the calculation of Θ_D . To obtain reliable values it was necessary to subject the data of earlier [27—33] and recent literature of specific heat — till the end of 1957 — about one hundred communications to a critical study [34—132]. When selecting these data we had to examine the

Table I

Element	Θ_D K°	Electronic specific heat 10 ⁴ cal/mole. grade ²	Literature
Sc	(330)	—	34
Y	(230)	—	35
La	(110)	—	36
	132,5 (and 162)	16,00	37
	142±3	24,1	37a
Ac	(100)	—	38
Ti	358 (T = 53–295 K°)	—	39
	374	—	40
	335 (and above T=15 K° resp.)	3,38 · 10 ⁻³ joule	41
	370	8,00	41
(99 ⁰ / ₀ grade)	280 (T = 1,8–4,2 K°)	8,00	42
(99,99 ⁰ / ₀ grade)	421±2 (T = 4–15 K°)	3,38 · 10 ⁻³ joule	43
(99 ⁰ / ₀)	430 and 388 and 368	8,5, 8,00, 14,1	43a, b, c
Zr	177 (below T = 75 K°)	—	44
	290 (below T = 75 K°)	—	44
	190	—	45
(99 ⁰ / ₀ grade)	252 (T = 53–120 K°)	—	46
(99 ⁰ / ₀ grade)	242 and	3,9	47a
	253 resp. (T = 14,4 K°)	6,9	47
(99,5 ⁰ / ₀ grade)	265 (T = 1,8–4,2 K°)	6,92	48
(99,5 ⁰ / ₀ grade)	310 and 252	7,25	43a, b
Hf	213 and 135	—	49
(98 ⁰ / ₀ grade)	261 and 210	6,3	43a, b.
V	374 (and T = 50 K°, resp.)	—	50
	390	14,5	50a
	326	15,0	51
	308 and 274 and 273	21,5 and 21,4	
	298	21,1 · 10 ⁻³ joule	52
	338±5	21,5 · 10 ⁻³ joule	53
Nb	254 (T = 7,5–12 K°)	9,26 · 10 ⁻³ joule	53a
	268 (T = 20 K°)	21,0	54
	280 (temp. of liquid N ₂)	21,0	54
	252 (T = 2,5–11 K°)	20,4	55
(99,8 ⁰ / ₀ grade)	320 (T = 1,5 K°)	18	55a
Ta	230	—	56
	250	—	57
	224	—	58
(99,95 ⁰ / ₀ grade)	246,5	14,1	59
	264,5	19,4	60
(99,9 ⁰ / ₀ grade)	225 and 213 (below T = 3 K°)	13,1 and 12,1	61
	231 and 237	13,6 and 13,0	62
(99,9 ⁰ / ₀ grade)	250	13,6	63
(99 ⁰ / ₀ grade)	228 (T = 10–18 K°)	8,1	64
	(above T = 18 K°)	7,6	64
(99,9 ⁰ / ₀ grade)	230 and 255	81 and 13,6	64a, b
Cr (99,998 ⁰ / ₀)	630±30 (T = 4,2 K°)	1,4 · 10 ⁻³ joule	67b
	488 (T = 56–291 K°)	—	65
	480	—	66
(99,9 ⁰ / ₀ grade)	418±20 (T = 1,8–4,2 K°)	3,8	67, 67a
Mo	383 (T = 55 K°)	—	68
	445	5,1	69
W	337 (T = 26 K°)	—	70
(99,9 ⁰ / ₀ grade)	169±20 (cal. anomaly)	51,1	71

Table I (continued)

Element	Θ_D K	Electronic specific heat 10^4 cal/mole. grade ²	Literature
	367 (T = 0 K°)		72
	300 (T = 55 K°)		72
	250 (T = 0 K°)	1.8	73
	380 (T = 18 K°)	2.5	73
	320 (T = 55 K°)	2.0	73
	300 (T = 0 K°)	2.0	74
	200 (at a medium T)		74a
	405 (T = 0 K°)	$1.21 \cdot 10^{-3}$ joule	
	365 (T = 20 K°)	$1.21 \cdot 10^{-3}$ joule	74b
(99,9% grade)	378 ± 7 (T = 4–15 K°)	$1.1 \cdot 10^{-3}$ joule	74c
Mn	344		75
	410	12.1	76
	365–390	3.5–40	77
	392	28	77a
	417	—	77b
	460 (T = 1–12 K°)	28	77c
Tc	—	—	—
Re	262	4.6	78
	275	—	79
Fe	395	—	80
	420	—	80a
	462	12.0	81
	465	12.0	82
	464	12.0	83
Ru	370	—	84
	—	3.0	85
	426	3.0	86
Os	315	—	87
	—	2.7	88
	256	2.7	89
Co	443	12.0	90
	443	12.0	91
	443	12.0	92
Rh	330	—	93
	450 (T = 10 K°) and	10.0	94
(99,9% grade)	346 (T = 50–273 K°)	—	94
	370	10.0	95
	—	11.7	96
Ir	265 and 283, resp.	—	97
	430 (T = 10 K°) and	8.4	98
(99,9% grade)	289 (T = 50–273 K°)	—	98
	285	—	99
	—	7.5	100
Ni (99,999%)	440 ± 5 and 468*, resp.	$7.02 \cdot 10^{-3}$ joule	101a
	372	—	101
(99,8%)	412	—	102
	413 ± 15	—	103
	421	—	104
	413	17.4	105
Pd	265	—	106
	275	3.10	107
	275	1.54	108
(99,99%)	274 ± 3	$9.31 \cdot 10^{-3}$ joule	108a

*Correction for magnetization effects

Table I (continued)

Element	Θ_D K°	Electronic specific heat 10 ⁴ cal/mole. grade ²	Literature
(99,999 ⁰ / ₁₀)	299±12	9,87 · 10 ⁻³ joule	108b
Pt	225	—	109
	219	—	110
	233	16,0	111
	221	15,8	112
Cu	315	—	113
	335	—	114
	330	—	115
	316	1,78	116
	345	—	117
	345,3	—	118
	315 and 325	1,80	119
	343,8±0,5	0,688±0,002 · 10 ⁻³ joule	120, 120a
	210	—	121
Ag	230±2	0,67±0,02 · 10 ⁻³ joule	122
	215	—	123
	213	—	124
	(229)	—	125
	225	0,66 · 10 ⁻³ joule	125
	225,3±0,2	0,610±0,005 · 10 ⁻³ joule	127
	226,2±0,3	0,613±0,005 · 10 ⁻³ joule	127a
(99,999 ⁰ / ₁₀ grade)	229	0,65 · 10 ⁻³ joule	127b
	170	—	128
	190	—	129
	164,2	0,743 · 10 ⁻³ joule	130
	164,5	—	131
	164,57±0,14	0,743±0,014 · 10 ⁻³ joule	132

method of preparation of metals, the purity, the effect of possible contaminations. It was necessary to discard values of Θ_D calculated from specific heats measured in the superconducting state, because the atomic heat curve shows discontinuities at the point of change (similarly to the possible structural changes too) and characteristic temperatures obtained in the superconducting state and normal state. The data referring to the transition metals summarized according to these principles are presented in Table I.

Table II contains the most reliable data of characteristic temperatures of elements from a former compilation of literature.

In Fig. 1, the Θ_D values of Table II are plotted against within a column as functions of the principal quantum number. On comparing Fig. 1, with the curves of melting points of transition metals, it can be observed, that in the same period of the transition metals the change of the two functions agree [1, 2]. While, however, the values of melting point without exception increase in the same column with increasing atomic numbers, here, on the contrary without exception a definite decrease can be observed, that is apparently in contradiction to the experimental values of the cohesive strength of the transition metals. Namely, not only the variations of melting points, but also those of

Table II

Element	$\Theta_D K^\circ$	$\Theta_D^\circ A$
Sc	(330)	4896144
Y	(230)	4703868
La	142	2801183
Ti	(280 and 421) 335	3755360, 8489844 and 5375578
Zr	265 and 242	6405925 and 5383203
Hf	213	8102903
V	338 and 390	5820732 and 7749495
Nb	252	5900157
Ta	228	9406505
Cr	418 and 488	9087395 and 12385869
Mo	445 and 383	19000499 and 14074810
W	300 and 320	16552800 and 18833408
Mn	392	8442300
Tc	—	—
Re	262 and 275	12789063 and 14089694
Fe	465	12076166
Ru	426 and 370	18347224 and 13840590
Os	256 and 315	12464947 and 18872595
Co	443	11566916
Rh	370 and 346	14088379 and 12319974
Ir	285 and 289	15611445 and 16052736
Ni	413 and 421	10010695 and 10402274
Pd	275	8069188
Pt	233	10598842
Cu	343,8 and 315	7510329 and 6304757
Ag	225,3 and 213	5475989 and 4894408
Au	164,57	5335407

boiling points, heats of sublimation and work functions, etc. unequivocally show that in the same column of transition metals the bond strength increases with increasing atomic numbers.

On assuming, as a first approximation, that only the quasi elastic forces act between the lattice points, then the atomic frequency [4] :

$$\nu_{\max} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{A}} \quad (7)$$

i. e. a given vibrational frequency (ν) depends on the vibrating mass (or reduced mass) (M) and the corresponding force constant (f). Thus an examination of these frequencies can give information on the individual masses and the forces

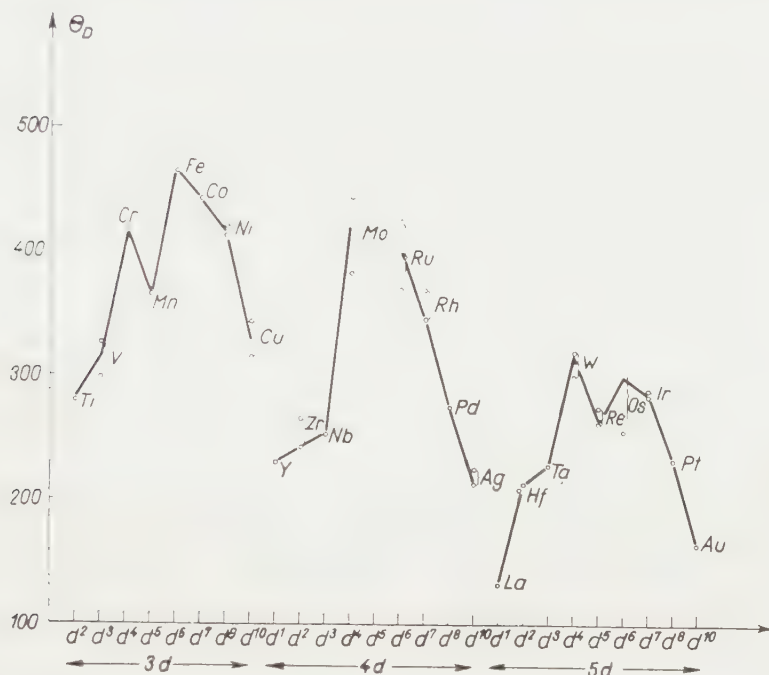


Fig. 1

involved in the structure of metals. The DEBYE characteristic temperature (Θ_D):

$$\Theta_D = \frac{h \nu_{\max}}{k} = \frac{h}{k} \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{A}} \quad (8)$$

from that

$$f = \frac{k^2 4 \pi^2}{h^2} \Theta_D^2 A = c \Theta_D^2 A \quad (9)$$

where $c = k^2 4 \pi^2 / h^2$ constant, consequently, f is a linear function of $\Theta_D^2 A$. The f is the so-called bond stretching force constant, in the present case, it is that computed from the specific heat experimentally measured at low temperature. The relation between the stretching force constant, and the force exerted by the atoms of the lattice points (K) and the potential energy is as follows:

$$f = - \frac{\partial K}{\partial r} = - \frac{\partial^2 E_{\text{pot}}}{\partial r^2} \quad (10)$$

where r is the interatomic distance. Consequently, the force constant is the derivative of the forces, according to the interatomic distance. Therefore, the variation of Θ_D does not directly give any information on that of the bond strength, for it includes the square root of the atomic weight too. The large increase of the atomic weight overcompensates within one group that of Θ_D and f , respectively, thus misrepresenting the variation of the bond strength, whereas the slight monotonous rise of atomic weights in the same period does

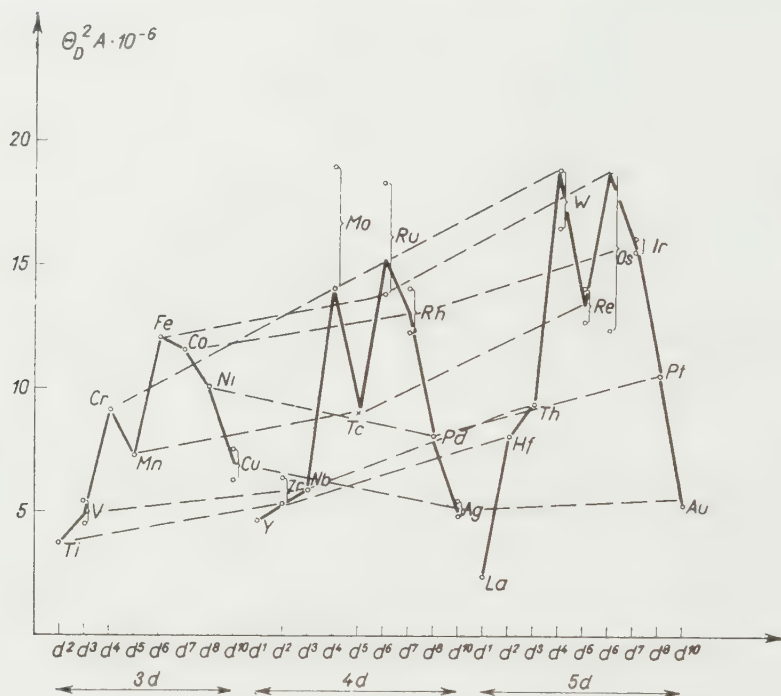


Fig. 2

not affect the shape of the periodic curve. Accordingly, in order to obtain the simple and actual form of the variation of bond strength, instead of Θ_D , $\Theta_D \sqrt{A}$ i. e. $\Theta_D^2 A$ must be assumed, thus the values of the function will be proportional to the square root of the force constant, respectively, to the force constant itself. If no quasi elastic forces act alone between the atoms of the lattice as is actually the case, the system can be regarded as an unharmonic oscillator. The potential function will be asymmetrical, and the value of f will also be different [133] but $\Theta_D^2 A$ will give information on the bond strength here too. The values of $\Theta_D^2 A$ (Table II, column 2) within a group are illustrated as function of the principal quantum number in Fig. 2. It can be seen that the curves thus obtained are analogous e.g. to the periodic functions of melting points.

The difference exists in that the melting points of the transition metals, owing to the complex influence of the different factors determining the melting point (the number of bonding electrons per atom, the relative stability of 3d, 4d and 5d orbitals, the effect of transition metal, lanthanide and double contraction and the atomic diameters), the values fall in the same column in a nearly straight line, [134]. The slopes of these straight lines belonging to the individual columns could well be represented by a GAUSSIAN bell curve, therefore periodic functions could be established, from which the melting points of elements of the full D-field could be calculated. This approximation cannot here be carried out so easily, due to the different and often significant deviations from the straight line of the values of $\Theta_D^2 A$ of elements in the same column. These changes, taking the above theoretical outline into consideration too, can be interpreted by the transition metal contraction and lanthanide contraction, as well as by the double contraction resulting from the inseparable and simultaneous coaction of the ones above [134]. On the effect of a greater effective nuclear charge there is expectable in the lattice a larger bond strength. In the titanium group the lanthanide contraction reaches its maximum at hafnium, therefore, the value of hafnium must show a relatively greater deviation from the straight line determined by the values of titanium and zirconium, (the melting points of titanium, zirconium and hafnium are 1668 °C, 1855 °C and 2222 °C, respectively). Unfortunately, because of the unreliable and contradictory experimental data of specific heat of hafnium at low temperature, this cannot be unequivocally determined. A slight deviation is reasonable with tantalum relating to the straight line of values of vanadium and niobium, for the effect of the lanthanide contraction and also the bond strength weakens from hafnium on. The effect of lanthanide contraction on the last members of the group chromium, manganese and iron becomes gradually weaker, but the effect of the transition metal contraction continuously increases. However, the mutual repulsion of the electron shells of the neighbouring atoms containing *d*-electrons of larger numbers act as a countereffect. Thus in the resulting curve, expressing the change of the bond strength, a similar break is to be expected in these columns. After the iron group the continuously weakening effect of lanthanide contraction will be overcompensated by the continuously strengthening effect of the transition metal contraction, and on the effect of the interference of these two contractions as double contraction, the value of iridium will deviate to a greater extent from the straight line determined by the values of cobalt and rhodium, than osmium from that of iron and ruthenium. The deviation of platinum will be much greater from the straight line determined by the value of nickel and palladium owing to the continuously increasing effect of double contraction. In accordance with experimental data, a rather large deviation from the straight line determined by the values of copper and silver may be expected with gold too, where the *d*-orbitals, *i.e.* *d*-bands are

already closed and a new shell built up. This deviation is smaller than in the nickel group. Namely, the mutual repulsive effect of the shells of d^{10} configuration of the neighbouring atoms is stronger than that of the incomplete shell including less electrons, and on the other hand in the lattice of elements of the copper and nickel group ions with $+1$ and $+6$ positive charges, respectively, are placed.

The PAULING theory of valence bond interprets the distance between the atoms in the metal crystals as in the case of gaseous molecules of normal covalent bond [135a, b, c]. Similarly an analogy can be observed between the states of the solid alkali metals and the diatomic, covalent, gaseous molecules, on the basis that a simple correlation can be established between the heats of vaporization of the alkali metals and the heats of dissociation of the corresponding diatomic molecules [135c]. According to WASER and PAULING [136], the reciprocal of the cube root of the force constant computed from the compressibility of metals and of crystalline elements appears to be a linear function of distance between the atoms within the individual rows of the periodic system. This correlation is, as a matter of fact, analogous to the BADGER correlation between interatomic distances and force constants, computed from the band spectra of gaseous diatomic molecules [137]. From the foregoing it follows that the vibration frequency of diatomic covalent molecules also bears a close correlation to that of atoms of metal crystals. This latter made it possible that quite recently BAUGHAN [138] succeeded in applying the GUGGENHEIM formula [139] establishing the dependence of the force constant on the number of the outer (valency) electrons, as well as on the interatomic distance generalized for the vibration of the atoms in a metallic crystal:

$$\Theta_D = 4385v^{1/2}A^{-1/2}d^{-1.23} \quad (11)$$

where v is the number of valency electrons outside the closed shell (that of the valency electrons enter into the metallic bands) consequently v also represents the number of the positive charges of ions placed in the lattice, while d the interatomic distance. The FAJANS approach to the metallic binding forces makes possible a deeper insight into the bond strength of metals since it takes into consideration the effect of the electronic configuration besides that of size and charge [140]. Therefore instead of v , i.e. in place of the macroscopic ionic charge, we took into account the different magnitudes of the effective nuclear charges of ions (Z^*e), ionic charges exerting their effect in microscopical dimensions, which form owing to the different screening efficiency of the electrons of metal ions with different electron configuration placed in the lattice. Larger effective ionic charges lead to larger bond strengths, due to stronger coulombic forces exerting an effect on the group of metal electrons, on the one hand, and indirectly to the decreased interatomic

distance *i.e.* it decreases the repulsive sphere of these, on the other hand, [141]. Therefore, it is suitable to apply instead of the macroscopic ionic charges v the effective nuclear charge of ion:

$$Z^*e = Ze - Se = (Z - S)e \quad (12)$$

where Z is the nuclear charge number, S the screening number of the electrons of the atomic core, in the qualitative and quantitative examination of the bond strength computed from values of the physical properties of metals. The S values required for the calculation of Z^* values for the transition metal ions were borrowed from the "natural system of the screening constants and effective quantum numbers" computed by KOHLRAUSCH [142]. It was assumed that from the scandium group to the chromium group all of the s and d valence electrons take part in the metallic bond, *i.e.* ions with $v = 3$, $v = 4$, $v = 5$ and $v = 6$ are placed in the lattices, at the elements of the scandium, titanium, vanadium and chromium groups, respectively. This assumption is in accordance with our knowledge obtained from X-ray spectrum studies of the mentioned metals. From the manganese group to the nickel group $v = 6$, while with the copper group $v = 1$ was taken into account. The corresponding values of v , Z^* , A and d are disclosed by Table III. On taking into account the values of Z^* and the specific heats of recent investigations, on plotting $\log \Theta_D^2 A / Z^*$ against $\log d$, as with the BAUGHAN equation, the following relation could be obtained:

$$\Theta_D = 5100 (Z^*)^{1/2} A^{-1/2} d^{-1.5} \quad (13)$$

and thus

$$f = \frac{k^2 4 \pi^2}{h^2} \Theta_D^2 A = \frac{k^2 4 \pi^2}{h^2} (5100)^2 \frac{Z^*}{d^3} = c' \frac{Z^*}{d^3} \quad (14)$$

consequently, the force constant computed from low temperature specific heats of transition metals, is a simple linear function of the derivative, according to interatomic distances of the effective electric field strength of the ions, situated in the lattice of the transition metals:

$$\left(\frac{\partial Z^*/r^2}{\partial r} \right)_{r=d} = -2 \frac{Z^*}{d^3} \quad (15)$$

The application of the effective nuclear charge number of ions, instead of the macroscopic ionic charge number v , had the advantage that factor $d^{-2.46}$ taking place in the BAUGHAN equation was simplified into d^{-3} with an integer exponent. The equation suggested by us more correctly reflects the Θ_D values computed from experimentally measured low temperature specific heats (Table IV). The considerable deviation of the Θ_D values found from the

Table III

Element	n	Z*	A	d
Sc	3	4,23	44,96	3,26
Y	3	4,82	88,92	3,58
La	3	5,55	138,92	3,754
Ti	4	5,23	47,90	2,915 and 2,934
Zr	4	5,82	91,22	3,166 and 3,195
Hf	4	6,39	178,5	3,139 and 3,170
V	5	6,23	50,95	2,627
Nb	5	6,82	92,91	2,859
Ta	5	7,39	180,95	2,854
Cr	6	7,23	52,01	2,493
Mo	6	7,82	95,95	2,720
W	6	8,39	183,86	2,735
Mn				
Tc	6	7,92	99,0	2,698 and 2,716
Re	6	8,48	186,22	2,734 and 2,742
Fe	6	7,39	55,85	2,478
Ru	6	8,01	101,10	2,645 and 2,672
Os	6	8,56	190,20	2,670 and 2,70
Co	6	7,45	58,94	2,506
Rh	6	8,10	102,91	2,684
Ir	6	8,64	192,2	2,709
Ni	6	7,51	58,71	2,487
Pd	6	8,19	106,4	2,745
Pt	6	8,72	195,09	2,769
Cu	1	4,13	63,54	2,551
Ag	1	4,57	107,88	2,884
Au	1	4,87	197,00	2,878

calculated ones of molybdenum and tungsten, ruthenium and osmium may be due to the unreliability of their specific heat data [69].

The specific heats of scandium and yttrium have as yet not been measured at low temperatures, the illustrated values of Θ_D are only estimated ones. The validity of the equation applied by us is supported by the fact that it especially well represents the values of Θ_D , obtained from fairly reliable measurements of specific heat at low temperature.

Table IV

Element	Experimental Θ_D K°	Calculated	
		Θ_D K° BAUGHAN	Θ_D K° LAKATOS et al.
Sc	(330)	265	266
Y	(230)	168	175
La	142 ± 3	127	140
Ti	(280, 421) and 335	340	338
Zr	265 and 242	222	230
Hf	213	161	174
V	338 and 390	419	419
Nb	252	280	284
Ta	228	201	214
Cr	418 and 488 and 630	484	483
Mn	445 and 383	320	325
W	300 and 320	230	241
Mn	365	—	—
Tc	—	318	315
Re	262 and 275	228	241
Fe	465	461	464
Ru	426 and 370	322	335
Os	256 and 315	233	249
Co	443	452	457
Rh	370 and 346	314	326
Ir	285 and 289	227	242
Ni	413 and 421 and 440 and 468, resp.	457	465
Pd	275	300	311
Pt	233	219	234
Cu	243,8 and 315	—	319
Ag	225,3 and 213	—	214
Au	164,57	—	164

The reliability of the application of effective nuclear charges of ions (Z^*e) instead of the macroscopic ionic charge number r , is evidenced by the case of copper, silver, and gold. Namely, BAUGHAN calculates from the experimental Θ_D values of the above elements for $v = 3,3$; $3,4$ and $4,0$. From this he concluded that the valency of copper and silver is 3, while that of gold is 4. (Similarly, PAULING assumed for metallic copper an electron configuration of $3d^{7.75}$, $4s^1$, $4p^{2.25}$ from which a valence 5,5 can be obtained.) This is amongst

others in contradiction to the results of X-ray [143, 143a] and magnetic investigations referring to the solid phases of copper, silver and gold. In the equation applied by us, taking into account the electron configuration $nd^{10}(n+1)s^1$ according to MOTT [144], we calculated with the values of Z^* of Cu^+ , Ag^+ and Au^+ , which gave results in fair agreement with the experimental ones.

Finally the equation proposed by us has been used for estimating the Θ_D value of technetium, as yet not experimentally determined, ($\Theta_D = 315^\circ\text{K}$).

With the elements of fields S and P (with the exception of those possessing molecular lattices), it can be similarly expected that bond strengths and values of $\Theta_D^2 A$ proportional to them will be in a linear correlation to the derivative of the effective field strength of ions situated in the lattice, furthermore, that both will show a periodic course. The determination of a more accurate relationship becomes possible only after the experimental determination of the values of low temperature specific heats.

Thanks are expressed to Prof. Z. G. SZABÓ for his valuable theoretical and practical advices offered in the course of the present study and for his aid rendered in many ways.

SUMMARY

From the heat capacity experimentally measured at low temperature the characteristic temperature Θ_D can be determined by the DEBYE theory. The $\Theta_D^2 A$ in proportion to the bond strength acting in the lattice of the transition metals showed periodical properties. The variation of the effect of transition metal contraction, lanthanide contraction and double contraction made it possible to interpret the changes of bond strength in the same group, the different deviations from the rule of linearity, and finally the changes in the same period. The bond stretching force constant characteristic of bond strength and the value of $\Theta_D^2 A$ proportional to it, are simple linear functions of the interatomic distance derivative, of the "effective electric field strength" of ions located in the lattice of transition metals, as represented by the equation:

$$f = 4\pi^2 \frac{k^2}{h^2} \Theta_D^2 A = 4\pi^2 \frac{k^2}{h^2} (5100)^2 \frac{Z^*}{d^3} = c' \cdot \frac{Z^*}{d^3}$$

with the aid of which the so far unknown values of atomic heat and characteristic temperature of technetium, respectively, can be computed ($\Theta_D = 315$).

LITERATURE

1. Z. G. SZABÓ, B. LAKATOS: *Naturwiss.* **39**, 486 (1952).
2. Z. G. SZABÓ, B. LAKATOS: *Acta Chim. Hung.* **4**, 129 (1954).
3. B. LAKATOS, D. KIRÁLY, J. BAYER: *Acta Chim. Hung.* **17**, 125 (1958).
4. T. ERDEY-GRÚZ, G. SCHAY: *Theoretic Physical Chemistry* (Budapest) 1952 (in Hungarian).
5. W. NERNST, F. LINDEMANN: *Z. Elektrochem.* **17**, 817 (1911).
6. A. SOMMERFELD: *Z. Physik.* **47**, 1 (1928).
7. P. DEBYE: *Ann. Phys.* **39**, 789 (1912).
8. M. H. KARAPETYANC: *Chemical Thermodynamics* (Budapest) 1951 (Hungarian translation).
9. LANDOLT-BÖRNSTEIN: *Phys.-Chem. Tabellen. V. Auflag. Eg. I.* p. 705.
10. H. THIRRING: *Phys. Z.* **14**, 867 (1913).

11. A. EINSTEIN: *Ann. Phys.*, **22**, 180,800 (1907); **34**, 170, 590 (1911); **35**, 679 (1911).
12. K. CLÜSIUS, L. SCHACHINGER: *Z. Naturforsch.* **7a**, 185 (1952).
13. F. N. KELLEY, D. K. C. McDONALD: *Can. J. Phys.* **31**, 147 (1955).
14. E. GRÜNEISEN: *Ann. Phys.* **16**, 530 (1933).
15. G. LEIBFRIED, W. BREINIG: *Z. Phys.* **134**, 451 (1953).
16. V. I. TARASOV: *Zhur. Fiz. Khim.* **24**, 111 (1950).
17. J. I. FRENKEL: *Introduction to the theory of metals*. (Budapest) 1951. (Hungarian translation).
18. A. S. DWORKIN, D. J. SAMOR, E. R. VAN ARTSDALEN: *J. Chem. Phys.* **21**, 954 (1953).
19. W. DE SORBO: *J. Chem. Phys.* **21**, 168 (1953).
20. L. BRILLOUIN: *Wave propagation in periodic structures*. (New York—London) 1946.
21. V. I. LEBEDJEV: Докл. Акад. наук СССР (Proc. Acad. Sci. SSSR) **63**, 645 (1948).
22. W. D. HARKINS, R. E. HALL: *J. Am. Chem. Soc.* **38**, 205 (1916).
23. F. LINDEMANN: *Phys. Z.* **11**, 609 (1910).
24. K. ALTERTHUM: *Verh. deutsch. physik. Ges.* **15**, 68 (1913).
25. A. BENEDICKS: *Ann. Phys.* **42**, 154 (1913).
26. E. GRÜNEISEN: *Ann. Phys.* **39**, 293 (1912).
27. LANDOLT—BÖRNSTEIN: *Physikalische-chemische Tabellen*. V. Aufl. (Berlin) 1923—36.
28. *International Critical Tables*. (New York—London) 1926—33.
29. H. STAUE: *Physikalisch-chemisches Taschenbuch*. (Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig) 1949.
30. VAN ARKEL: *Reine Metalle*. (Springer Verlag, Berlin) 1939.
31. Gmelin's *Handbuch der anorganischen Chemie*. 8. Auflage (Verlag Chemie).
32. *Handbook of Metals*. (Cleveland, Ohio) 1948.
33. P. H. KEESOM, N. PEARLMAN: *Low Temperature Heat Capacity of Solids*, *Handbuch der Physik*, XIV., 282—337 (1957).
34. J. DE LAUNAY R. L. DOLECEK: *Phys. Rev.* **72**, 141 (1947). Estimated value.
35. See 34.
36. J. DEWAR: *Proc. Roy. Soc.* **89A**, 158 (1913);
E. C. BAUGHAN: *Trans. Faraday Soc.* **48**, 121 (1952).
37. D. H. PARKINSON, F. E. SIMON, F. H. SPEDDING: *Proc. Roy. Soc.* **207A**, 137 (1951);
J. Chem. Phys. **23**, 2258 (1955).
- 37a. A. BERMAN, M. W. ZEMANSKY, H. A. BOORSE: *Phys. Rev.* **109**, 70 (1958).
38. See 34.
39. K. K. KELLEY: *Ind. Eng. Chem.* **36**, 865 (1944).
40. See 39 and E. C. BAUGHAN: *Trans. Faraday Soc.* **48**, 121 (1952).
41. C. W. KOTHEN, H. L. JOHNSTON: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 3101 (1953).
42. I. ESTERMAN, S. A. FRIEDBERG, J. E. GOLDMAN: *Phys. Rev.* **87**, 582 (1952).
43. M. H. AVEN: *Diss. Abs.* **15**, 715 (1955); *Phys. Rev.* **102**, 1263 (1956).
- 43a. N. M. WOLCOTT: *Phil. Mag.* **22**, 1246 (1957).
- 43b. D. L. BURK, I. ESTERMAN, S. A. FRIEDBERG: *Z. Phys. Chem. N. F.* **16**, 183 (1958).
- 43c. K. CLUSIUS, P. FRANZOSINI: *Z. Phys. Chem. N. F.* **16**, 194 (1958).
44. S. CHRISTESCU, F. SIMON: *Z. phys. Chem.* **25B**, 273 (1934).
45. C. F. SQUIRE: *Phys. Rev.* **58**, 202 (1940);
C. F. SQUIRE, A. R. KAUFMANN: *J. Chem. Phys.* **9**, 673 (1941).
46. S. S. TODD: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2914 (1950).
47. C. B. SKINNER, H. L. JOHNSTON: *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4549 (1951).
- 47a. K. CLUSIUS, H. H. BÜHLER: *Z. Naturforsch.*, **10a**, 936 (1955).
48. See 42.
49. See 44.
- 49a. P. AIGRAIN, C. DUGAS: *Compt. rend.* **230**, 1277 (1950).
- 49b. D. BURK, F. DARNELL: *Phys. Rev.* **86**, 628 (1952).
- 49c. M. HOROWITZ, J. G. DAUNT: *Phys. Rev.* **91**, 1104 (1953).
50. C. T. ANDERSON: *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 564 (1936).
- 50a. See 47a.
51. S. A. FRIEDBERG et al.: *Phys. Rev.* **85**, 375 (1952).
- 51a. A. WEXLER, W. S. CORAK: *Phys. Rev.* **85**, 85 (1952).
52. R. D. WORLEY, M. W. ZEMANSKY, H. A. BOORSE: *Phys. Rev.* **99**, 447 (1955); *Phys. Rev.* **87**, 192, 1142 (1952).
53. W. S. CORAK, B. B. GOODMAN, C. B. SATTERTHWAITE, A. WEXLER: *Phys. Rev.* **96**, 1442 (1954); *Phys. Rev.* **85**, 85 (1952).
- 53a. W. S. CORAK, B. B. GOODMAN, C. B. SATTERTHWAITE, A. WEXLER: *Phys. Rev.* **102**, 656 (1956); *Bull. Am. Phys. Soc.* **30**, 34 (1955).

54. A. BROWN, M. W. ZEMANSKY, H. A. BOORSE : *Phys. Rev.* **86**, 134 (1952).
55. A. BROWN, M. W. ZEMANSKY, H. A. BOORSE : *Phys. Rev.* **92**, 52 (1953).
- 55a. C. CHOU, D. WHITE, H. L. JOHNSTON : *Phys. Rev.* **109**, 788 (1958).
56. F. SIMON, M. RUHEMANN : *Z. phys. Chem.* **129A**, 321 (1927).
57. D. B. LANGMUIR, L. MALTER : *Phys. Rev.* **55**, 1138 (1939).
58. K. K. KELLEY : *J. Chem. Phys.* **8**, 316 (1940).
59. W. H. KEESOM, M. DÉSIKANT : *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, **42**, 536 (1939); *Physica* **8**, 273 (1941); *Comm. Leiden*, 257b.
60. M. DÉSIKANT : *Proc. Phys. Soc. (London)* **2**, 124 (1941).
K. MENDELSSON : *Nature* **148**, 316 (1941).
M. HOROWITZ, J. G. DAUNT : *Phys. Rev.* **91**, 1104 (1953).
61. R. D. WORLEY, M. W. ZEMANSKY, H. A. BOORSE : *Phys. Rev.* **91**, 1567 (1953).
62. R. D. WORLEY, M. W. ZEMANSKY, H. A. BOORSE : *Phys. Rev.* **99**, 447 (1955).
63. C. CHOU, D. WHITE : Eighth Annual Calorimetry Conference, Chicago, Sept. 1953 (See 62).
64. K. CLUSIUS, C. G. LOSA : *Z. Naturforsch.* **10a**, 939 (1955).
- 64a. K. F. STERRETT, W. E. WALLACE : *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3176 (1958).
- 64b. D. WHITE, C. CHOU, H. L. JOHNSTON : *Phys. Rev.* **109**, 797 (1958).
65. C. T. ANDERSON : *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 488 (1937).
66. F. SIMON, M. RUHEMANN : *Z. physik. Chem.* **129**, 321, 338 (1927).
67. S. A. FRIEDBERG, I. ESTERMANN, J. E. GOLDMAN : *Phys. Rev.* **85**, 375 (1952);
I. ESTERMANN, S. A. FRIEDBERG, J. E. GOLDMAN : *Phys. Rev.* **87**, 582 (1952).
- 67a. J. WEERTMAN, D. BURK, J. E. GOLDMAN : *Phys. Rev.* **86**, 626 (1952).
- 67b. J. A. RAYNE, W. R. G. KEMP : *Phil. Mag.* **1**, 918 (1956).
68. F. SIMON, P. ZEIDLER : *Z. physik. Chem.* **123**, 383 (1926).
69. M. HOROWITZ, J. G. DAUNT : *Phys. Rev.* **91**, 1099 (1953).
70. E. LANGE : *Z. physik. Chem.* **110**, 343 (1924).
71. A. A. SILVIDI, J. G. DAUNT : *Phys. Rev.* **77**, 125 (1950).
72. P. C. FINE : *Phys. Rev.* **56**, 355 (1939).
73. See 69.
74. G. LEIBFRIED, W. BREINIG : *Z. Physik.* **134**, 451 (1953).
- 74a. See 47e.
- 74b. WOLCOTT, SMITH : International Conf. on Low Temperature Physics, Aug. 1955 (Paris).
- 74c. T. R. WAITE, R. S. CRAIG, W. E. WALLACE : *Phys. Rev.* **104**, 1240 (1956).
75. K. K. KELLEY : *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 203 (1939).
K. K. KELLEY, B. F. NAYLOR, C. H. SHOMATE : U. S. Bur. Mines, Techn. Paper No. 686, pp. 34 (1946).
76. R. G. ELSON, H. G. SMITH, T. O. WILHELM : *Can. J. Research* **18A**, 83 (1940).
- 76a. C. H. SHOMATE : *J. Chem. Phys.* **13**, 326, 329 (1945).
77. L. D. ARMSTRONG, H. G. SMITH : *Can. J. Research* **27A**, 9 (1949); **28A** 51 (1950).
- 77a. G. L. BOOTH, F. E. HOARE, B. T. MURPHY : *Proc. Phys. Soc.* **68B**, 830 (1955).
- 77b. See 33, p. 321.
- 77c. K. J. TAUER, R. J. WEISS : *J. Phys. Chem. Solids* **2**, 237 (1957).
78. See 6. and J. G. DAUNT, T. S. SMITH : *Phys. Rev.* **88**, 309 (1952).
79. W. M. T. SMITH, G. D. OLIVER, J. W. COBBLE : *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 5785 (1953).
80. See 36.
- 80a. F. M. KELLY, D. K. C. McDONALD : *Bull. Am. Phys. Soc.* **27**, 34 (1952).
81. W. H. KEESOM, B. KURRELMAYER : *Physica* **6**, 633 (1939).
82. G. DUYCKAERT : *Compt. rend.* **208**, 979 (1939), *Physica* **6**, 401 (1939); *Comm. Leiden*, 257a.
K. K. KELLEY : *J. Chem. Phys.* **11**, 16 (1943).
83. See 69.
84. See 36.
85. B. B. GOODMAN : *Nature* **167**, 111 (1951).
86. See 69.
87. See 36.
88. See 85.
89. See 69.
90. W. H. KEESOM, B. KURRELMAYER : *Physica* **7**, 1003 (1940).
91. G. DUYCKAERTS : *Physica* **6**, 817 (1939); *Mem. Soc. Roy. Sci. Liège* **6**, 193 (1945).
92. K. CLUSIUS, L. SCHACHINGER : *Z. Naturforsch.* **7a**, 185 (1952).
93. See 36.
94. K. CLUSIUS, C. G. LOSA : *Z. Naturforsch.* **10a**, 545 (1955).
95. See 69.

96. N. M. WOLCOTT: Kältetagung, Paris 2—8 Sept. 1955. (See 47a).
97. See 36.
98. See 94.
99. See 69.
100. See 96.
- 101a. See 67b.
101. H. L. BRONSON, E. W. HEWSON, A. C. J. WILSON: *Can. J. Research* **14A**, 194 (1936).
102. W. H. KEESOM, C. W. CLARK: *Physica* **2**, 513 (1935).
103. See 90.
104. R. H. BUSEY, W. F. GIAUQUE: *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 3157 (1952).
105. K. CLUSIUS, L. SCHACHINGER: *Z. Naturforsch.*, **7a**, 189 (1952);
K. CLUSIUS, J. GOLDMAN: *Z. phys. Chem.* **31B**, 256 (1936).
106. See 36.
107. G. L. PICKARD, F. E. SIMON: *Nature* **138**, 123 (1936); *Proc. Phys. Soc. (London)* **61A**, 1 (1948).
108. K. CLUSIUS, L. SCHACHINGER: *Z. Naturforsch.* **2a**, 90 (1947).
- 108a. B. YATES, F. E. HOARE: *Proc. Roy. Soc.* **240**, 42 (1957).
- 108b. J. A. RAYNE: *Phys. Rev.* **107**, 669 (1957); *Phys. Rev.* **95**, 1428 (1954).
109. See 36.
110. See 68.
111. J. A. KOK, W. H. KEESOM: *Physica* **3**, 1035 (1936).
112. K. CLUSIUS, C. G. LOSA, P. FRANZOSINI: *Z. Naturforsch.* **12a**, 34 (1957).
113. K. MENDELSON, O. J. CLOSS: *Z. Phys. Chem.* **19B**, 291 (1932).
114. J. A. KOK, W. H. KEESOM: *Physica* **3**, 1035 (1936); **4**, 1035 (1936);
S. M. DOCKERTY: *Can. J. Research* **15A**, 59 (1937); **9A**, 84 (1933).
115. See 90.
116. W. F. GIAUQUE, P. F. MEADS: *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1897 (1941);
H. KANZAKI: *J. Phys. Soc. Japan* **6**, 454 (1951).
117. R. B. LEIGHTON: *Rev. Mod. Phys.* **20**, 165 (1948).
118. J. D. LAUNAY: *J. Chem. Phys.* **22**, 1676 (1954).
119. I. ESTERMANN, S. A. FRIEDBERG, J. E. GOLDMAN: *Phys. Rev.* **87**, 582 (1952).
- 119a. D. H. HOWLING, E. MENDOZA, J. F. ZIMMERMANN: *Proc. Roy. Soc.* **229A**, 86 (1955).
120. W. S. CORAK, M. P. GARFUNKEL, C. B. SATTERTHWAITE, A. WEXLER: *Phys. Rev.* **98**, 1699 (1955).
- 120a. J. A. RAYNE: *Australian J. Phys.* **9**, 189 (1956).
121. See 113.
A. EUCKEN, K. CLUSIUS, H. WOJTINEK: *Z. anorg. Chem.* **202**, 39, (1931); **203**, 47 (1931).
122. W. H. KEESOM, J. A. KOK: *Physica* **1**, 770 (1934); *Proc. Amst. Acad. Sci.*, **35**, 301 (1932); *Comm. Leiden*, No. 219a, 232d, 245a.
123. W. H. KEESOM: *Phys. Z.* **35**, 939 (1934).
H. L. BRONSON, E. W. HEWSON, A. J. C. WILSON: *Can. J. Research* **14a**, 181, 194 (1936).
124. P. F. MEADS, A. FORSYTHE, W. F. GIAUQUE: *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1902 (1941).
125. See 117.
126. P. H. KEESOM, N. PEARLMAN: *Phys. Rev.* **88**, 140 (1952); **98**, 548 (1955).
127. See 120.
- 127a. J. A. RAYNE: *Proc. Phys. Soc.* **69B**, 482 (1956).
- 127b. B. YATES, F. E. HOARE (private communication), See 33.
128. K. CLUSIUS, P. HARTECK: *Z. phys. Chem.* **134A**, 243 (1928).
129. See 36.
130. T. H. GEBALLE, W. F. GIAUQUE: *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2368 (1952).
131. F. H. BUTTNER, H. UDIN, J. WULFF: *J. Metals* **5**; *Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng.* **313** (1953).
132. See 120.
133. I. SOMA, M. OGI: *J. Phys. Soc. Japan* **8**, 6 (1953).
134. B. LAKATOS: *Naturwiss.* **41**, 355 (1954); *Z. Phys. Chem.* **206**, 41 (1956).
- 135a. L. PAULING: *Phys. Rev.* **54**, 889 (1938).
- 135b. L. PAULING: *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 542 (1947).
- 135c. L. PAULING: *Proc. Roy. Soc.* **196A**, 343 (1949).
136. J. WASER, L. PAULING: *J. Chem. Phys.* **18**, 747 (1950).
137. R. M. BADGER: *J. Chem. Phys.* **2**, 128 (1934); **3**, 710 (1935).
138. E. C. BAUGHAN: *Trans. Faraday Soc.* **48**, 121 (1952).
139. K. M. GUGGENHEIMER: *Proc. Phys. Soc.* **58**, 456 (1946).

140. K. FAJANS: An Interpretation of Chemical Binding Forces. Outline Graduate Seminar at the Shell Developm. Comp. Emeryville, California, 1953. oct. 12—23.
141. E. C. BAUGHAN: Trans. Faraday Soc. **50**, 322 (1954).
142. K. W. F. KOHLRAUSCH: Acta Phys. Austriaca **3**, 452 (1949).
143. A. I. SNOW: J. Chem. Phys. **19**, 1124 (1951).
- 143a. H. NIEHRS: Ergebnisse exakt. Naturwiss. **23**, 359 (1950).
144. N. F. MOTT, H. JONES: The Theory of the Properties of Metals and Alloys (Clarendon Press, London) 1936.

NEUE PERIODISCHE FUNKTIONEN, IV.

Die Periodizität der Atomwärmen der Übergangsmetalle

B. LAKATOS, D. KIRÁLY und J. BAYER

(Institute für Anorganische und Analytisch. Chemie der Universität, Szeged)

Eingegangen am 23. Mai 1956

Zusammenfassung

Aus den bei niedriger Temperatur experimentell ermittelten Wärmekapazitäten kann man die charakteristische Temperatur Θ_D mit Hilfe der DEBYE-Theorie bestimmen. Die in dem Gitter der Übergangsmetalle herrschende, mit der Bindungsstärke proportionale $\Theta_D^2 A$ zeigt periodische Eigenschaften. Durch die Änderung der Wirkung der Übergangsmetallkontraktion, der Lanthanidenkontraktion und der Doppelkontraktion waren Verfasser imstande, die Änderung der Bindungsstärke in den Gruppen, die verschieden grosse Abweichungen von der Linearität, sowie die in den Perioden stattfindenden Änderungen zu deuten. Die für die Bindungsstärke charakteristische Kraftkonstante, bzw. die mit ihr proportionale $\Theta_D^2 A$ kann mit der durch die Autoren abgeleiteten Gleichung als lineare Funktion der »effektiven elektrischen Feldstärke« der in den Gitterpunkten befindlichen Übergangsmetallionen ausgedrückt werden.

Mit Hilfe dieser Gleichung kann die bisher noch unbekannte Atomwärme, bzw. charakteristische Temperatur des Technetiums berechnet werden ($\Theta_D = 315$).

НОВЫЕ ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ, IV.

Периодичность атомной теплоемкости переходных металлов

Б. ЛАКАТОШ, Д. КИРАЙ и Й. БАЙЕР

(Институт неорганической и аналитической химии Университета, г. Сегед.)

Поступило 23 мая 1956 г.

Резюме

Из теплоемкостей, измеренных экспериментально при низкой температуре, с помощью теории Деби можно определить характерную температуру Θ_D . Величина $\Theta_D^2 A$, пропорциональная силам связи в решётке переходных металлов, обнаруживает периодические свойства. С помощью изменения действия контракции переходных металлов, лантанидной контракции и двойной контракции авторам удалось объяснить изменение силы связи в столбах различной степени, отклонения от линейности, а также изменения внутри периодов. Характерная на силу связи силовая константа, т. е. пропорциональная ей величина $\Theta_D^2 A$, определяется выведенным авторами уравнением, как линейная функция «эффективной силы поля» ионов находящихся в точках решётки переходных металлов.

Béla LAKATOS Dezső KIRÁLY Jenő BAYER	}	Szeged, Beloiannis tér 7.
--	---	---------------------------

SELECTIVE O-DEACYLATION OF N,O-DIACYL COMPOUNDS BY USING A MIXTURE OF ALUMINIUM ISOPROPYLATE AND CHLORO-ALUMINIUM ISOPROPYLATE

G.Y. GÁL and E. KRASZNAI

(Research Laboratory of the United Pharmaceutical and Nutrition Factory, Budapest)

Received August 25, 1956*

The alcoholysis of carboxylic esters is known to be vigorously catalyzed by aluminium alkoxides [1, 2]. Thus, on subjecting ketoesters to a Meerwein reduction, the corresponding isopropylates of the oxyacid are obtained [3]. In the course of over-esterification, aluminium alkoxides corresponding to the alcohol component of the ester form [4]:



On the effect of aluminium alkoxides the N-acyl, acetal and ether bonds, respectively, are hardly affected or at least only to a small extent. This property of aluminium alkoxides presented a possibility for the selective O-deacylation of N,O-diacyl compounds for it excluded the occurrence of alcohololysis of the acylamino group under the conditions of this reaction [5].

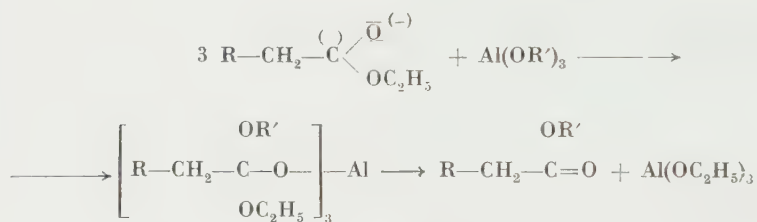
Over-esterification takes place under relatively mild conditions. Acetates, benzoates, p-toluene sulphonates can easily be over-esterified, whereas the major part of nitrobenzoates proved to be resistant, showing only a minimum deacylation after a long period of treatment, e. g. on boiling 1-p-nitrophenyl 2-acetamino-ethanol-p-nitrobenzoate for 10 hours with a solution of aluminium isopropylate, 80% of the initial substance remained unchanged in the reaction mixture.

In media of absolute isopropylalcohol, benzene or dichloroethane, over-esterification is completed at temperatures about 70–80 °C within a period of 1–3 hours. The reaction of phenylacetate with aluminium isopropylate and chloro-aluminium isopropylate, respectively, was studied in a benzene solution. As benzene does not form an azeotropic mixture with isopropyl acetate produced during over-esterification, it was possible to compare the rates of over-esterification processes conducted under identical conditions. The ratio of components was determined in a mixture of benzene and isopropylacetate distilled from the reaction mixture in unit time, by establishing the refractive indexes and saponification numbers, respectively.

*Presented June 14, 1957 by Z. Csűrös.

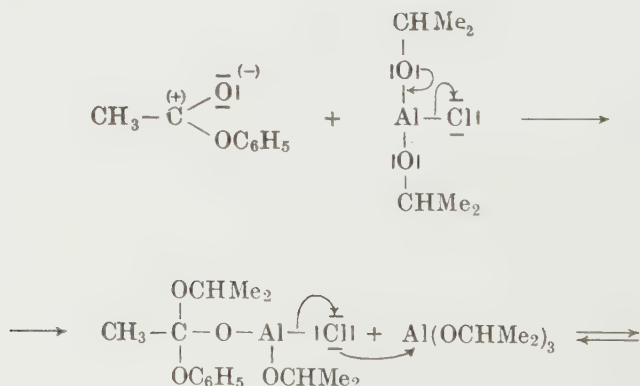
On applying a quantity of aluminium isopropylate above the stoichiometric proportion, the addition of 20—30% of chloro-aluminium isopropylate increased the rates of over-esterification. However, when the quantity of chloro-aluminium isopropylate was raised to over 60%, or when 20—30% of the aluminium isopropylate, applied only in a stoichiometric proportion, was substituted by chloro-alcoholate, the rate of over-esterification did not increase and the amount of distillable isopropyl acetate ranged below the theoretical value. This indicates that, parallel to over-esterification, processes inducing the decomposition of aluminium alcoholate and haloid aluminium alcoholate, respectively, also take place.

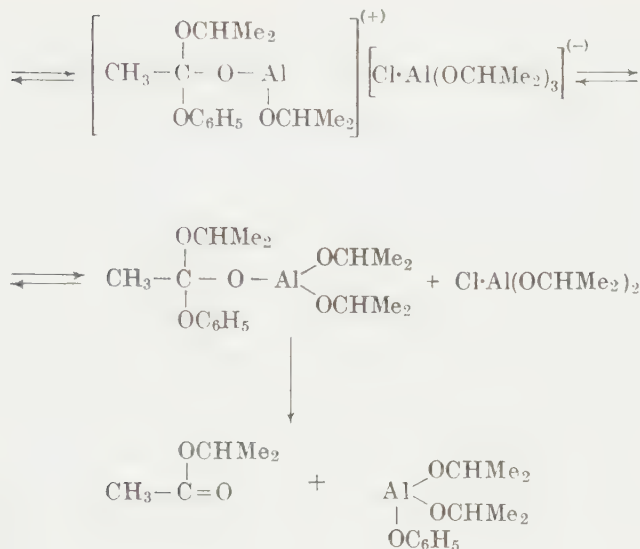
Processes observed in Meerwein reductions catalyzed by haloid aluminium alcoholates [7, 10] proved to be analogous to the aforementioned phenomena discovered during over-esterifications. Thus, the mechanism of over-esterification is perhaps the best expressed by the formulation which presumes the formation of a coordination complex as an intermediate step [6]:



In the presence of chloro-aluminium isopropylate, rates of over-esterification are higher, since the $-I_s$ effect of Cl atoms to a great extent facilitates the formation of the coordinative bond between Al and the O atom of the carbonyl group of the ester.

In the case of phenylacetate:





In the absence of excess aluminium isopropylate these processes start with the decomposition of chloro-aluminium isopropylate and, respectively, of "new" haloid aluminium isopropylates formed during the course of over-esterification. Depending on the structure of haloid aluminium isopropylates, decomposition may take place in several ways. The relative thermostability of haloid aluminium isopropylate, further the steric structure and electron configuration of R-radicals participating in the formation of molecules are the factors which affect decomposition.

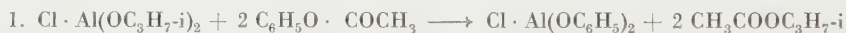
When phenylacetate is reacted in a benzene solution with chloro-aluminium isopropylate, the content of isopropylacetate of benzene distilled was reduced, its total quantity ranging far below the theoretical value. In addition to isopropylacetate, the reaction products included isopropyl chloride, propene and some hydrochloric acid. On decomposing, with water the residual products of reaction after distillation of the volatile components, phenol, unchanged initial substance (phenylacetate) and minute amounts of o-oxy-acetophenone were isolated and detected, respectively. These facts probably explain, why unfavourable results were obtained by ROSENMUND [8] when using acid aluminium alcoholate chloride [9] in his studies on the new synthesis of phenyl glycosides.

The formation of the aforementioned reaction products, in the course of decomposition, can be interpreted by the results of our investigations on the stability of haloid aluminium alcoholates [10]. TOKÁR and SIMONYI, in turn, [11] succeeded in isolating alkylhaloids by the thermic decomposition of haloid aluminium alcoholates.

Briefly summarizing these processes, the decomposition of haloid aluminium alcoholates can follow three courses, analogously to the decomposition of the haloid derivatives of borate [12]: decomposition resulting in alkyl chlorides, formation of olefins by an elimination reaction and disproportionation.

Accordingly, on the reaction of chloro-aluminium isopropylate and phenylacetate, in place of an unequivocal formation of diphenoxy aluminium chloride, also the decomposition of chloro-aluminium isopropylate starts, simultaneously with over-esterification.

On heating the benzene solution of chloro-aluminium isopropylate for several hours, the above mentioned decomposition products cannot be detected. However, in the presence of phenylacetate decomposition already occurs in a few minutes of heating. The decomposition of chloro-aluminium isopropylate is induced by aluminium chloride developed by the disproportionation of diphenoxy aluminium chloride formed during over-esterification. Aluminium chloride formed during over-esterification. Aluminium chloride as a vigorous electrophil reactant facilitates and makes possible, respectively, the heterolysis of the bond Al—Cl in the molecule of chloro-aluminium isopropylate which represents the initial step in the process of decomposition.



On the effect of aluminium chloride developed according to equ. (3), phenylacetate under the conditions of reaction suffered a Fries rearrangement to a small extent. Thus, also oxy-acetophenone could be detected among the reaction products.

In the presence of aluminium isopropylate applied in excess (4—6-fold quantities of the stoichiometric proportions) no decomposition of chloro-aluminium isopropylate could be observed. On applying this latter in a quantity of 10—20%, with respect to the total amount of aluminium isopropylate, the rate of over-esterification increased.

*The amount of hydrochloric acid formed is less than that calculated on the basis of equ. (5), for it immediately reacts with aluminium isopropylate according to equations (4) and (5), again affording chloro-aluminium isopropylate

Experimental

General method for the O-deacylation of N,O-diacyl compounds

Solutions of 0,1 mole of diacyl compound in 60 to 100 ml of absolute benzene, isopropylalcohol, dichloroethane, chloroform or of a mixture of these solvents, depending on the solubility conditions of the compound to be deacylated, were treated with a solution of 0,10—0,15 mole of aluminium isopropylate in 60 ml of benzene and with 20 ml of a 1 *M* benzene solution of chloro-aluminium isopropylate [13]. On refluxing the mixture for 1—3 hours, the solvent was removed by distillation under reduced pressure, and the dry residue boiled with 3—5 portions of 50—60 ml of 90% ethanol for 30 minutes each. Subsequent to evaporation of the filtered and combined ethanolic solutions, the residue was purified according to the properties of the compound.

Methyl-(4-tosylamino-phenyl)-carbinol

p-Toluene-sulphonylamino-acetophenone (28,9 g; 0,1 mole) was added to a solution of 5,4 g (0,2 mole) of aluminium isopropylate and chloro-aluminium isopropylate (prepared from aluminium) in 400 ml of isopropylalcohol [14]. On refluxing the mixture for 5 hours, it was evaporated to dryness under reduced pressure and the residue boiled with 3 portions of 300 ml of 90% ethanol each, for 30 minutes. The residue (27,8 g) obtained when evaporating the combined ethanolic solutions was recrystallized from a mixture of benzene and petroleum ether to yield 22,1 g of substance of m. p. 112° C.

$C_{15}H_{17}O_3NS$ (291,36). Calcd. N 4,81; S 11,00. Found N 4,67; S 10,92%.

Table I

N and *O* in an aliphatic bond

Compound to be deacylated	Solvent	Duration of reaction, minutes	Product obtained, its yield and m. p.
N-Benzoyl- β -acetoxy- β -phenyl-ethylamine, m. p. 113° [14]	1 : 1 mixture of benzene and isopropylalcohol	25	β -Benzamino- α -phenyl-ethylalcohol, 83%, 143° [15]
2-Benzamino-1-phenyl-propanol-(1)-benzoate (N,O-di-benzoyl-dl-nor-pseudo-ephedrine, m. p. 168° [16])	2 : 1 mixture of benzene and isopropylalcohol	35	2-Benzamino-1-phenyl-propanol-(1) (N-benzoyl-dl-nor-pseudo-ephedrine) 78%; 128° [17]

Methyl-(4-tosylamino-phenyl)-carbine-tosylate

The solution of 14,55 g (0,05 mole) of methyl-(4-tosylamino-phenyl)-carbinol in 35 ml of pyridine was mixed, under cooling, with 10,48 g (0,055 mole) of tosyl chloride, the solution allowed to stand at room temperature for 50 hours, and poured onto ice-water. The oily product shortly precipitated. On filtering, washing with 5% cold hydrochloric acid and water, until free of pyridine, and drying in air, yield 17,5 g. Three-times recrystallized from petroleum ether, m. p. 117°.

$C_{22}H_{23}O_5NS_2$ (445,54). Calcd. N 3,14; S 14,39. Found N 3,22; S 14,10%.

Reaction of phenylacetate with aluminium isopropylate

The solution of 20,4 g (0,1 mole) of freshly prepared aluminium isopropylate (b. p. 5 mm. 134°; m. p. 118°) in 250 ml of absolute benzene, when it was already completely transparent (non opalescent), was mixed with 40,8 g (0,3 mole) of phenylacetate (b. p. 195,0—195,5°).

Table II
N and O in an aromatic bond

Compound to be deacylated	Solvent	Duration of reaction, minutes	Product obtained, its yield and m. p.
(3-Acetamino-phenyl)-acetate m. p. 101°	2 : 1 mixture of benzene and isopropylalcohol	25	3-Acetaminophenol, 92% ; 149° [18]
(3-Benzamino-phenyl)-benzoate m. p. 153°	2 : 1 mixture of benzene and isopropylalcohol	30	3-Benzamino-phenol ; 98% ; 179° [18]
(4-Acetamino-phenyl)-acetate, m. p. 151°	2 : 1 mixture of benzene and isopropylalcohol	25	4-Acetaminophenol ; 93% ; 168 [18]
(4-Benzamino-phenyl)-benzoate, m. p. 235°	2 : 1 mixture of benzene and isopropylalcohol	40	4-Benzaminophenol ; 95% ; 215° [18]
(4-Benzamino-phenyl)-acetate, m. p. 171°	2 : 1 mixture of benzene and isopropylalcohol	35	4-Benzaminophenol ; 96% ; 217°

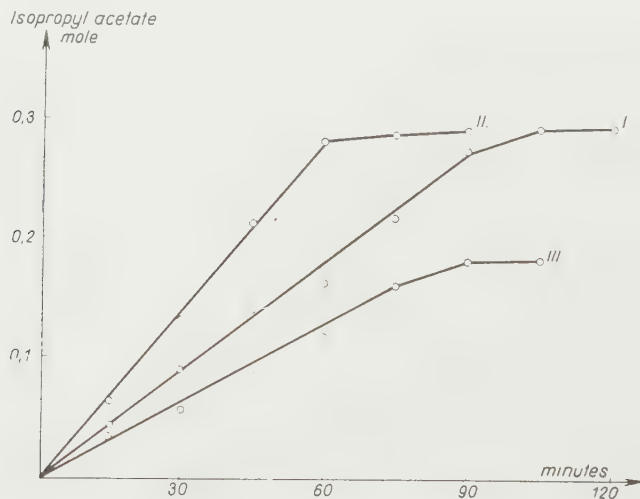


Fig. 1. I. 0.3 mole of phenylacetate ; 0.1 mole of aluminium isopropylate. II. 0.3 mole of phenylacetate ; 0.1 mole of aluminium isopropylate and 0.015 mole of chloro-aluminium isopropylate. III. 0.3 mole of phenylacetate ; 0.15 mole of chloro-aluminium isopropylate

The benzene and the isopropylacetate formed during processing were distilled in a 20 cm Widmer column at a rate of 20 ml in 15 minutes. The quantity of ester in the fractions distilled was calculated by determining the refractive indexes. On completely distilling benzene and isopropylacetate, the residual aluminium phenoxide solidified, after allowing to stand for a short time, to a white crystalline mass (20, 21, 22, 23, 8). Yield 30.7 g (100%).

Table III
N in an aromatic, I in an aliphatic bond

Compound to be deacylated	Solvent	Duration of reaction, minutes	Product obtained; its yield and m. p.
(2-Acetamino-benzyl)-acetate, 95° [19]	Benzene	25	2-Acetamino-benzylalcohol; 78%; 116° [19] 1
(2-Acetamino-benzyl)-benzoate, m. p. 110° [19]	1:1 mixture of chloroform and isopropylalcohol	30	2-Acetamino-benzyl alcohol; 83%; 116° [19]
(2-Benzamino-benzyl)-benzoate, m. p. 132° [19]	Isopropylalcohol	35	2-Benzamino-benzylalcohol; 75%; m. p. 95° [19]
(2-Benzamino-benzyl)-acetate, m. p. 115° [19]	2:1 mixture of benzene and isopropylalcohol	25	2-Benzamino-benzylalcohol; 78%; m. p. 95°
[Methyl-(4-tosyl-amino-phenyl)-carbinol]-tosylate, m. p. 117°	2:1 mixture of benzene and isopropylalcohol	35	Methyl-(tosyl-aminophenyl)-carbinol; 93%; m. p. 112°

Reaction of phenylacetate with chloro-aluminium isopropylate

a) On adding 40,8 g (0,3 mole) of phenylacetate and 100 ml of benzene to 150 ml of a 1 M benzene solution of chloro-aluminium isopropylalcohol (0,15 mole), the mixture was distilled as aforementioned in a 20 cm Widmer column. Since with the use of refractive indexes determination was unsuccessful, due to the content of isopropyl chloride in the distillate, the content of isopropylacetate was measured by saponification (the amount of chlorine formed at the hydrolysis of isopropyl chloride was taken into account in these calculations).

b) *Determination of isopropyl chloride.* On repeating the experiment under *a)* with the difference that the distillate was not distributed into fractions, a total volume of 258 ml distillate was obtained. This was fractionated in a 60 cm Widmer column equipped with a dephlegmator kept at constant temperature by an ultrathermostat. Then the distillate, collected from 33 to 60° C, was three-times repeatedly fractionated through a semimicro attachment. The volume of the fraction distilling from 35 to 36° was 2,8, with a refractive index of $n_D^{20} = 1,3805$.

c) *Formation of olefins.* In order to determine the olefins, expected in small amounts to be formed, an experiment was carried out, starting from 0,5 mole of chloro-aluminium isopropylate. A soda lime tube and two gas washing flasks of 30 ml each, with glass filters, were attached to the tube of the collector flask. Gas wash flasks were filled with a solution of 5 ml of bromine in 15 ml of chloroform. A slight suction was applied through the wash bottles. On completing the distillation, the amount of hydrochloric acid formed during decomposition (the weight increase of the soda lime tube) ranged to 0,52 g.

On combining the solutions in the gas wash bottles, chloroform and excess bromine were removed by distillation under reduced pressure, the residue taken up with ether and washed with a 5% aqueous solution of sodium hydrogen sulphite and with water. On drying and removing ether by distillation, the distilling of the residue gave 1,2 g of dibromopropane, b. p. 141—142° C.

d) The residual dark viscous oily product obtained in the experiment *a)* after distilling the solvent, was mixed with 300 ml of water and the mixture subjected to steam distillation. On shaking the distillate with benzene, the benzene phase was repeatedly treated with a 10% aqueous alkali solution in order to remove compounds of nature acidic. Subsequent to acidifying the alkaline solution, the products were again introduced into a benzene phase, the benzene solutions dried and evaporated to yield 8,5 g of phenylacetate. The acidic fractions, in turn, gave 10,3 g of phenol and 0,8 g of o-oxy-acetophenone dinitrophenylhydrazone.

SUMMARY

It was found that the rate of over-esterification reactions catalyzed by aluminium isopropylate can be raised by substituting 20 to 30% of aluminium isopropylate, applied in amounts by 3—4-times higher than the stoichiometric proportion, by chloro-aluminium isopropylate.

N,O-diacyl compounds, when boiled in a solution of absolute isopropylalcohol or benzene with a mixture of aluminium isopropylate and chloro-aluminium isopropylate, can selectively be O-deacylated without the cleavage of the N-acyl bond. This type of selective O-deacylation can be carried out in fair yields with both aliphatic and aromatic compounds. Whilst O-acetyl, O-benzoyl and O-tosyl compounds proved to be readily processable, 4-nitrobenzoyl esters reacted only to a minute extent.

When chloro-aluminium isopropylate was reacted with carboxylates, in addition to the overesterification process, also a decomposition of various forms of chloro-aluminium isopropylate and, respectively, of the new haloid aluminium alcoholate formed in the over-esterification process took place, the direction of which depended on the structure of these latter products.

LITERATURE

1. FEHLANDT, ADKINS : J. Am. Chem. Soc. **57**, 193 (1935).
2. HATCH, ADKINS : J. Am. Chem. Soc. **59**, 1694 (1937).
3. SCHENK : J. prakt. Chem. (2) **134**, 215 (1932).
4. R. H. BAKER : J. Am. Chem. Soc. **60**, 2673 (1938).
5. K. W. ROSENMUND, F. ZYMALKOWSKI, E. GÜSSOW : Arch. Pharm. **286** **53**, 324 (1953).
6. J. KLOSA : Arch. Pharm. **287** **59**, 129 (1954).
7. GY. GÁL, G. TOKÁR, I. SIMONYI : Magyar Kém. Foly. **61**, 268 (1955); Acta Chim. Hung.
8. K. W. ROSENMUND, E. GÜSSOW : Arch. Pharm. **287** **59**, 38 (1954).
9. H. ULICH, W. NESPITAL : Z. physik. Chem. **A165**, 294 (1933).
10. GY. GÁL, I. KRASZNAI : Magyar Kém. Foly. **63**, 183 (1957); Acta Chim. Hung.
11. G. TOKÁR, I. SIMONYI : Magyar Kém. Foly. **63**, 100 (1957); Acta Chim. Hung.
12. M. F. LAPPERT : J. Chem. Soc. **1956**, 1768.
13. GY. GÁL, I. FÖLDESI, I. KRASZNAI : Magyar Kém. Foly. **63**, 5 (1957); Acta Chim. Hung.
14. MANNICH, THIELE : Arch. Pharm. **253**, 187 (1921).
15. READ, REID : J. Chem. Soc. **1928**, 1489.
16. KANAO : J. pharm. Soc. Japan **48**, 145, 1075 (1900).
17. J. NAGAI, KANAO : Ann. **470**, 175 (1900).
18. BEILSTEINS Handbuch, Vol. XIII.
19. RAIFORD, CLARK : J. Am. Chem. Soc. **48**, 488 (1926).
20. B. WITKOP : Ann. **554**, 83 (1943).
21. TAVEL : Sc. D. Thesis, Eidgenöss. Techn. Hochschule, Zürich, 1946. pp. 54—59.
22. COOK : J. Am. Chem. Soc. **28**, 608 (1906).
23. FUCHS, REICHSTEIN : Helv. Chim. Acta **26**, 523 (1943).

ÜBER SELEKTIVE O-DESACYLIERUNG VON N,O-DIACYLVERBINDUNGEN MITTELS EINES GEMISCHES AUS ALUMINIUMISOPROPYLAT UND CHLOR- ALUMINIUMISOPROPYLAT

GY. GÁL und E. KRASZNAI

(Forschungslaboratorium der Vereinigten Arznei- und Nahrungsmittelfabriken, Budapest)

Eingegangen am 25. August 1956

Zusammenfassung

Die Geschwindigkeit der mit Aluminium-isopropylat katalysierten Umesterungsreaktion kann erhöht werden, wenn man 20—30% des in wenigstens drei-vierfacher stöchiometrischer Quantität angewandten Aluminiumisopropylates mit Chloraluminiumisopropylat ersetzt.

N,O-Diacylverbindungen mit dem Gemisch von Aluminiumisopropylat, Chloraluminiumisopropylat können in einer Lösung von abs. Benzol—Isopropanol erwärmt, selektiv

O-desacyliert werden, ohne Gefahr zu laufen, dass sich die N-Acyl-Bindung abspaltet. Die selektive O-Desacylierung kann bei, der aliphatischen und aromatischen Reihen gehörenden Verbindungen gleicherweise mit guter Ausbeute angewendet werden. O-acetyl-, -benzoyl-, -tosyl Verbindungen esterifizieren leicht um, 4-Nitrobenzoyl-ester reagierten demgegenüber nur in ganz kleinem Ausmaße.

Wenn man Chloraluminiumisopropylat mit Carbonsäureester reagieren läßt, erleidet das Chloraluminiumisopropylat im Verlaufe des Veresterungsprozesses, bzw. das im Verlaufe der Veresterung entstandene Aluminiumhalogenalkoholat — von seiner Struktur abhängig — einen mehrseitigen Zerfall.

ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ДЕЗАЦИЛИРОВАНИЕ N,O-ДИАЦИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ ИЗОПРОПИЛАТА АЛЮМИНИЯ И ХЛОРИЗОПРОПИЛАТА АЛЮМИНИЯ

ДЬ. ГАЛ и Э. КРАСНАИ

Исследовательский институт фармацевтической промышленности, г. Будапешт.)

Поступило 25 августа 1956 г.

Резюме

Скорость катализуемой изопропилатом алюминия реакции переэстерификации можно повысить, если 20—30%-ов применяемого в 3—4 кратном количестве от стехиометрического количества изопропилаата алюминия заменить хлоризопропилаатом алюминия.

N,O-диацильные соединения можно O-дезацилировать без опасности разрыва N-ацильной связи при помощи смеси изопропилаата и хлоризопропилаата алюминия, при кипячении в растворе абсолютного изопропилового спирта, или бензола. Избирательное O-дезацилирование осуществимо с хорошим выходом как у соединений алифатического, так и ароматического рядов. Соединения O-ацетил-, бензоил- и -тозил легко подвергаются переэстерифицированию, но 4-нитробензоил-эфиры реагируют только в очень незначительной степени.

При реакции хлоризопропилаата алюминия с эфирами карбоновых кислот, наряду с процессом переэстерифицирования происходит разложение хлоризопропилаата алюминия, или-же образующегося в процессе переэстерифицирования нового галогеналкоголата алюминия; в зависимости от строения последних, это разложение может происходить в нескольких направлениях.

György GÁL, 134 Morris Ave., Summit, N. J., USA
Mrs. Edit KRASZNAI, Budapest X., Keresztúri út 30—38.

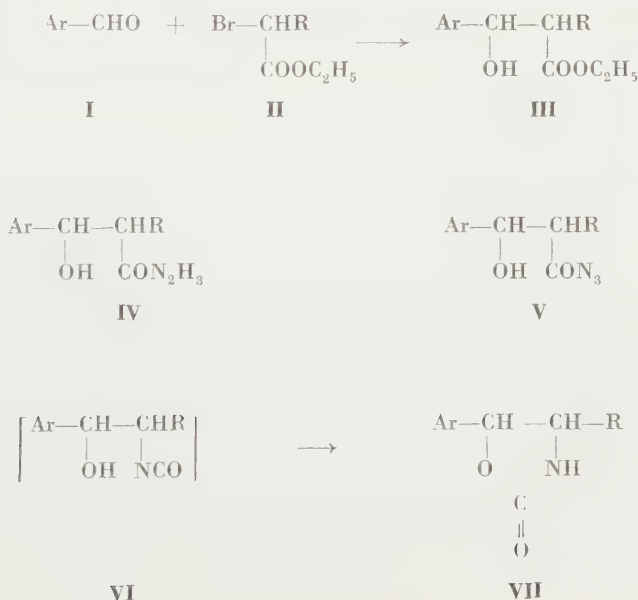
ANWENDUNG DER REFORMATZKY-REAKTION ZUR SYNTHESE VON EPHEDRINBASEN

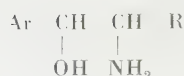
J. WEIN

(Institut für Organische Chemie, L. Eötvös Universität, Budapest)

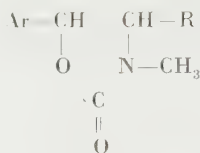
Eingegangen am 30. September 1956

Die Anwendung der Reformatzky-Reaktion zur Synthese von α -Aryl- β -amino-alkanolen wurde erstmals, u. zw. ausschließlich bei der Herstellung von α -Aryl- β -amino-äthanolen (**VIIIa**) und deren N-Methyl-Derivaten (**Xa**) — also Verbindungen mit bloß *einem* asymmetrischen Kohlenstoffatom — von SCHROETER [1] beschrieben. Genannter Verfasser setzte aromatische Aldehyde (**I**) mit Jod- oder Bromessigester (**IIa**) zu β -Aryl-hydracrylsäureestern (**IIIa**) um, die in die entsprechenden Hydrazide (**IVa**) übergeführt wurden, deren Curtius'scher Abbau (**IVa** \rightarrow **Va** \rightarrow **VIa** \rightarrow **VIIa**) cyclische Urethane, d. h. 5-Aryl-oxazolid-2-one (**VIIa**) lieferte. Ihre alkalische Verseifung ergab α -Aryl- β -amino-äthanole (**VIIIa**), während sich ihre leicht gewinnbaren N-Methyl-Derivate (**IXa**) zu α -Aryl- β -methylamino-äthanolen (**Xa**) verseifen ließen.

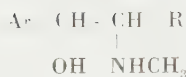




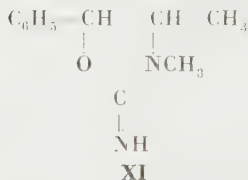
VIII



IX



X



XI

- a: R = H
b: R = CH₃
c: Ar = C₆H₅; R = CH₃

Viel später konnten auf diesem Wege BERGMANN und SULZBACHER [2] in guter Ausbeute *m*-Sympathol (**Xa**; Ar = 3-Hydroxyphenyl) und *p*-Sympathol (**Xa**; Ar = 4-Hydroxyphenyl) herstellen.

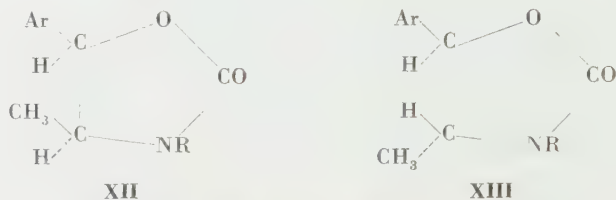
Trotz dieser ermutigenden Ergebnisse, denen auch erfolgreiche Synthesen gleichen Typs von BALTZLY und BUCK [3], IDE und BALTZLY [4], weiterhin von SHAPIRO [5] anzuschließen sind, wurde die Reformatzky-Reaktion bisher zur Synthese von α -Aryl- β -amino-propanolen (**VIIIb**) und deren N-Alkyl-Derivaten (z. B. **Xb**) — d. h. Verbindungen mit *zwei* benachbarten asymmetrischen Kohlenstoffatomen — nicht herangezogen, obwohl wichtige Vertreter dieser Gruppe (z. B. Ephedrin, **Xc**) auf recht mannigfaltigen Wegen hergestellt worden sind.

Es ließ sich nun feststellen, daß der aus Benzaldehyd (**I**; Ar = C₆H₅) und (–)- α -Brom-propionsäureäthylester (**II**; R = CH₃) leicht zugängliche α -Methyl- β -phenyl-hydracrylsäureäthylester (**IIIc**), der von DAIN [6] schon vor sehr geraumer Zeit auf diesem Weg hergestellt worden war, mit Hydrazinhydrat in fast theoretischer Ausbeute ein uneinheitliches Säurehydrazid (**IVc**; Schmp. 134–174°) liefert, welches durch fraktionierte Kristallisation aus Wasser fast ohne Verlust in zwei diastereomere Racemate vom Schmp. 196° bzw. 138° zerlegt werden konnte, deren Menge nahezu gleich war. Ihr Abbau nach CURTIUS ergab zwei raumisomere (–)-4-Methyl-5-phenyl-oxazolid-2-one (**VIIc**; Schmp. 117° bzw. 146°), die sich mit 2*n*-Natronlauge zu (±)-*ψ*-*nor*-Ephedrin bzw. (–)-*nor*-Ephedrin (**VIIc**) verseifen ließen. Die alkalische Verseifung der aus den stereoisomeren Oxazolidon-Derivaten **VIIc** durch Methylierung mittels Dimethylsulfat gewonnenen 3,4-Dimethyl-5-phenyl-oxazolid-2-one (**IXc**; Schmp. 49–50° bzw. 56°) führte zu (±)-*ψ*-Ephedrin bzw. (–)-Ephedrin (**Xc**).

Ringurethane des Typs VII und IX konnte HOMEYER [7] durch Kondensation von β -Aminoalkoholen mit Kohlensäureestern in Gegenwart von basischen Katalysatoren (z. B. NaOCH_3 , KOH) gewinnen. Ein "2-Amino-1-phenylpropanol" (VIIIc), welches — nach seiner Benennung beurteilt — ein synthetisches, beide stereoisomeren Racemate enthaltendes Gemisch gewesen sein dürfte, ergab mit Äthylcarbonat ein Gemisch der zwei möglichen Racemate des 4-Methyl-5-phenyl-oxazolid-2-ons (VIIc), das HOMEYER zu den zwei Racematen vom Schmp. $96\text{--}98^\circ$ und $145\text{--}147^\circ$ trennte. Der für das tiefer schmelzende Racemat angegebene Schmp. ($96\text{--}98^\circ$, anstatt des von mir beobachteten: 117°) dürfte die Uneinheitlichkeit dieses Produktes anzeigen. — Aus (—)-Ephedrin bzw. (—)-Ephedrin und Propylcarbonat, weiterhin aus (±)-*nor*-Ephedrin und Äthylcarbonat wurden von HOMEYER die Oxazolidone IXc (Schmp. $90\text{--}92$ bzw. $92\text{--}92,5$) und VIIc (Schmp. $145\text{--}146^\circ$) hergestellt, während (—)-Ephedrin zu diesen Untersuchungen nicht herangezogen wurde. Um einen vollständigen Vergleich zu ermöglichen habe ich (±)-Ephedrin nach dem Verfahren von HOMEYER mit Propylcarbonat umgesetzt. Das in einer Ausbeute von $87,5\%$ gewonnene Oxazolidon-Derivat IXc schmolz bei 56 und erwies sich mit dem aus dem tiefer schmelzenden Hydrazid IVc (Schmp. 138°) auf dem Wege $\text{IVc} \rightarrow \text{Vc} \rightarrow \text{VIc} \rightarrow \text{VIIc} \rightarrow \text{IXc}$ hergestellten (—)-3,4-Dimethyl-5-phenyl-oxazolid-2-on (IXc: Schmp. 56°) identisch.

FODOR und KOCZKA [8] konnten aus Bromcyan und (überschüssigem) (±)-Ephedrin bzw. (±)-*p*-Ephedrin zwei raumisomere (±)-2-Imino-3,4-dimethyl-5-phenyl-oxazolidine (XI) herstellen, von denen das aus (±)-*p*-Ephedrin gewonnene mit Salpetrigsäure in ein (—)-3,4-Dimethyl-5-phenyl-oxazolid-2-on (IXc) übergeführt wurde, dessen Konstitution auch durch seine Herstellung aus (—)-*p*-Ephedrin und Phosgen bewiesen werden konnte. Die raumisomeren Oxazolidin-Derivate XI konnten unmittelbar bzw. nach Überführung in das 2-Benziminoderivat alkalisch zu denselben Ephedrinbasen [(±)-Ephedrin bzw. (—)-*p*-Ephedrin] verseift werden, aus denen sie gebildet worden waren. Gestützt auf diese Beobachtung, weiterhin auf die verschiedene Art der durch Salzsäure bewirkten Umwandlung des N-Carbamyl-O-benzoyl-(±)-ephedrins und des N-Carbamyl-(±)-*p*-ephedrins konnten FODOR und KOCZKA [8] feststellen, daß weder bei der Bildung der zwei raumisomeren Oxazolidin-Derivate XI aus Bromcyan und den diastereomeren Ephedrinbasen, noch bei ihrer Rückverseifung zu den letzteren, die Inversion eines Asymmetrieentrums stattfand. Ein analoger Schluß läßt sich auch auf die Bildung der raumisomeren Oxazolidone VIIc und ihre Verseifung zu den diastereomeren *nor*-Ephedrinbasen ziehen, wenn man die mit meinen Untersuchungen ergänzten Versuchsergebnisse von HOMEYER erwägt. Demnach läßt sich — in Kenntnis der Konfiguration der diastereomeren Ephedrinbasen [9] — das aus (±)-*nor*-Ephedrin gewinnbare bzw. zu diesem verseifbare Oxazolidon-Derivat als (—)-*cis*-4-Methyl-5-phenyl-oxazolid-2-on (XIIa), das aus (—)-*nor*-

ψ-Ephedrin gewinnbare bzw. zu diesem verseifbare als (□)-*trans*-4-Methyl-5-phenyl-oxazolid-2-on (**XIIIa**) formulieren.



a: R=H, Ar=C₆H₅

b: R=CH₃, Ar=C₆H₅

(Bei den Racematen müssen zu diesen Raumformeln selbstredend auch ihre spiegelbildlichen Partner zugeacht werden.) Die N-Methyl-Derivate, die aus (±)-Ephedrin und (±)-*ψ*-Ephedrin gewinnbar sind bzw. zu diesen Basen verseift werden können, stellen die analogen Raumformeln **XIIb** und **XIIIb** dar wie dies FODOR und KOCZKA [8] bereits feststellten.

Die Versuchsergebnisse bewiesen, daß die aus den Säurehydraziden **IVc** primär entstehenden Azide **Vc**, unabhängig davon, ob sie konfiguratv der Ephedrin- oder *ψ*-Ephedrin-Reihe angehören, mit großer Leichtigkeit — vermutlich über die entsprechenden Isocyansäureester **VIc** — zu den Ringurethanen (**XIIa** bzw. **XIIIa**) der entsprechenden sterischen Reihe umgelagert werden. Diese Umlagerung findet in den beiden Reihen auch dann statt, wenn die Zersetzung der Azide in Äthanol-Lösung und bei Raumtemperatur verläuft, die Bildung offenkettiger Urethane (RNHCOOC₂H₅) läßt sich hier niemals beobachten. Dies ist deshalb bemerkenswert, weil die durch Säuren bewirkte N → O-Acylwanderung bei N-acylierten Ephedrinbasen in der *ψ*-Ephedrin-Reihe mit einer viel größeren Geschwindigkeit verläuft als in der Ephedrin-Reihe [9, 10], woraus auf eine bevorzugte Konformation der N-Acyl-Derivate geschlossen wurde, die durch die möglichst entfernteste Lage der C-Methyl- und Phenylgruppe bedingt ist [10, 11]. Mit dieser bevorzugten Konformation konnten FODOR und KOCZKA [8] auch intramolekulare Reaktionen in der Ephedrin-Reihe deuten, die mit einer Inversion des der Phenylgruppe benachbarten Asymmetrieentrums verbunden sind.

Während nun die ohne Inversion verlaufende Kondensation des (±)-Ephedrins mit Kohlensäureestern infolge der Mitwirkung von basischen Katalysatoren auf analoge Weise erklärt werden kann, wie dies FODOR und KOCZKA [8] zur Deutung der Bildung des (±)-*cis*-2-Imino-3.4-dimethyl-5-phenyl-oxazolidins (**XI**; Raumformal analog mit **XIIc**) aus ((±)-Ephedrin und Bromcyan taten, beansprucht die Deutung des nicht stereospezifischen Verlaufs der Bildung der Ringurethane (**XII** und **XIII**) aus den diastereomeren Aziden (**V**) noch weitere Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

α -Methyl- β -phenyl-hydracrylsäure-ethylester (IIIc)*

7 g mit Jod aktiviertes Zink wurden mit 100 ml wasserfreiem Benzol übergossen, hierauf mit 42,2 Benzaldehyd und 72 g DL- α -Brompropionsäure-äthylester versetzt. Durch Erwärmen des Reaktionsgemisches wurde die Reaktion in Gang gesetzt und nachher durch 2 stündiges Kochen beendet. Es wurde mit 20%iger Schwefelsäure zersetzt, die Benzolschicht abgetrennt, der wässrige Anteil mit wenig Benzol einigemal ausgeschüttelt, die vereinigte Benzollösung mit Wasser gewaschen und, nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 , eingedampft. Der ölige Rückstand wurde einer Vakuumdestillation bei 2 mm Druck unterworfen. Die Hauptmenge ging bei 142° über und war analysenrein. Ausbeute: 58,5 g (70,6% d. Th.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (208,24). Ber. C 69,2; H 7,7. Gef. C 69,0; H 7,6%.

α -Methyl- β -phenyl-hydracrylsäure-hydrazid (IVc)

20 g des α -Methyl- β -phenyl-hydracrylsäure-äthylesters wurden mit 12 g Hydrazinhydrat gründlich durchgeschüttelt. Das Reaktionsgemisch erstarrte schon nach kurzer Zeit zu einer Kristallmasse, die nach 48 stündigem Stehen scharf abgesaugt und nachher am Wasserbad getrocknet wurde. Ausbeute fast theoretisch (18 g). Das erhaltene Gemisch der stereoisomeren Hydrazide schmolz unscharf zwischen 134 — 174° .

Trennung des Hydrazid-Gemisches in die stereoisomeren Racemate

Das oben gewonnene, fein zerriebene Produkt (18 g) wurde mit 90 ml Wasser einige Minuten gekocht und nachher die Lösung 12 Stunden zwischen Eis stehen gelassen. Das ausgeschiedene Kristallprodukt wurde scharf abgesaugt. Es wog nach dem Trocknen 8,4 g und schmolz bei 190 — 193° . Nach einmaligem Umlösen aus Alkohol wurde ein scharfer Schmp. von 196° erreicht (Hydrazid A).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ (194,22). Ber. C 61,8; H 7,3; N 14,4. Gef. C 62,0; H 7,1; N 14,3%.

Das wässrige Filtrat der obigen Kristallisation wurde im Vakuum bei 12 mm eingetrocknet. Der Rückstand schmolz bei 131 — 136° . Nach einmaligem Umlösen aus Alkohol erhielt man 9,2 g eines bei 138° scharf schmelzenden Produktes (Hydrazid B).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ (194,22). Ber. C 61,8; H 7,3; N 14,4. Gef. C 61,7; H 7,5; N 14,6%.

(\pm)-trans-4-Methyl-5-phenyl-oxazolid-2-on (VIIc, bzw. (\pm)-XIIIa)

Eine Lösung von 1 g des rohen Hydrazids A (Schmp. 190 — 193°) in 5 ml 2n-Salzsäure wurde mit 10 ml Äther überschichtet, dann unter Eiskühlung und stetem Rühren tropfenweise mit 1 ml einer 0,35 g Natriumnitrit enthaltenden wässrigen Lösung versetzt. Die Ätherschicht, die das entstandene Säureazid (Vc) enthielt, wurde abgetrennt, der wässrige Anteil einigemal ausgeäthert und die vereinigten Ätherlösungen mit Na_2SO_4 getrocknet. Die Zersetzung des Säureazids setzt schon bei Raumtemperatur ein, und wird vollständig, wenn man die Ätherlösung nach Zusatz von wenig absol. Alkohol am Wasserbade eindampft. Der Zusatz von Alkohol ist deshalb angezeigt, da das trockene Azid heftig explodieren kann. Man erhält so 0,6 g (65,4% d. Th.) des rohen Oxazolidons, das bei 115° schmilzt. Durch einmaliges Umlösen aus Alkohol wird die Substanz in analysenreinem Zustand gewonnen. Schmp. 117° .

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ (177,2). Ber. C 67,8; H 6,3; N 7,9. Gef. C 68,0; H 6,4; N 8,0%.

(\pm)-nor- ψ -Ephedrin (VIIIc; (\pm)-threo-Form)

0,52 g des oben gewonnenen, rohen Oxazolidon-Derivates (Schmp. 115°) wurden mit 6 ml 2n-Natronlauge 5 Stunden hindurch rückfließend gekocht. Nach dem Abkühlen wurde

* Die Vorschrift von DAIN [6] zur Darstellung des Esters stand mir nicht zur Verfügung.

mit Äther ausgezogen, die Ätherlösung getrocknet (MgSO_4), dann mit absol. alkoholischer Salzsäure bis zur congosauren Reaktion versetzt und schließlich bei Unterdruck trocken verdampft. Das so gewonnene rohe *Hydrochlorid* schmolz bei 166° und wog 0,44 g ($80,2\%$ d. Th.). Nach Umlösen aus einem Gemisch von Alkohol und Äther wurde der Schmp. 168° erreicht. Literaturangabe [12, 13] $170,5\text{—}171,5^\circ$; 169° .

Das N-Benzoyl-Derivat der Base, das mit Benzoylchlorid nach der Methode von SCHOTTEN—BAUMANN hergestellt wurde, zeigte nach einmaligem Umlösen aus Benzol den Schmp. 128° . Literaturangabe: 128° .

(±)-N-Methyl-trans-4-methyl-5-phenyl-oxazolid-2-on (IXc, bzw. (±)-XIIIb)

1,77 g des rohen Oxazolidons XIIIa (Schmp. 115°) wurden in einer Lösung von 0,342 g Natrium in 8,80 ml absol. Methanol gelöst und nachher bei Unterdruck zur Trockne verdampft. Das als fester Rückstand erhaltene Natriumsalz wurde in 10 ml absol. Toluol aufgeschlämmt, dann unter Eiskühlung tropfenweise mit 1,5 ml Dimethylsulfat versetzt. Nach einstündigem Erwärmen am Wasserbade wurde das Gemisch mit 10 ml Wasser durchgeschüttelt, der wässrige Anteil mit wenig Toluol mehrmals ausgezogen, die vereinigten Toluollösungen über MgSO_4 getrocknet und schließlich bei Unterdruck verdampft. Es blieb ein schwach gelbliches Öl zurück, das bald kristallin erstarrte. Ausbeute: 1,77 g ($92,7\%$ d. Th.). Zwecks Reinigung wurde das Produkt der Sublimation in Hochvakuum bei 60° unterworfen. Schnee-weiße, weiche Kristalle von Schmp. $50\text{—}51^\circ$. Schmp. eines aus Äther-Petroläther umkristallisierten Produktes anderer Darstellungsart (nach FODOR und KOCZKA [8]) $57\text{—}61^\circ$ bzw. $59\text{—}61^\circ$. Die Abweichung läßt sich dadurch erklären, daß ich das aus dem rohen Hydrazid A hergestellte rohe Oxazolidon methylierte und somit das trans-Derivat mit wenig cis-Isomer verunreinigt gewesen sein dürfte.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ (191,2). Ber. C 69,1; H 6,85; N 7,3. Gef. C 68,9; H 7,0; N 7,5%.

(±)-ψ-Ephedrin (Xc; (±)-threo-Form)

Eine Lösung von 0,5 g des oben gewonnenen (rohen) (±)-trans-4-Methyl-5-phenyl-3-methyl-2-oxazolidons in 10 ml Alkohol wurde mit 5 ml 2n-Natronlauge versetzt und dann 3 Stunden hindurch rückfließend gekocht. Nach Einengen der Lösung bei Unterdruck wurde ausgeäthert, die Ätherlösung mit einigen Tropfen alkoholischer Salzsäure congosauer gemacht, etwas eingengt und das *Hydrochlorid* der entstandenen Base (Xc) der Kristallisation überlassen. Man gewann so 0,4 g ($76,2\%$ d. Th.) analysenreines (±)-ψ-Ephedrin-hydrochlorid, das bei $165\text{—}166^\circ$ schmolz. Eine Mischprobe mit einem authentischen Präparat zeigte denselben Schmp.

(±)-cis-4-Methyl-5-phenyl-oxazolid-2-on (VIIIc, bzw. (±)-XIIa)

Eine Lösung von 4 g des rohen Hydrazids B (IVc) vom Schmp. $131\text{—}136^\circ$ in 10 ml 2n-Salzsäure wurde mit 20 ml Äther überschichtet, unter Eiskühlung und starkem Rühren mit einer Lösung von 1,4 g Natriumnitrit in 4 ml Wasser tropfenweise (binnen 15 Minuten) versetzt und nachher noch 10 Minuten weiter gerührt. Die weitere Verarbeitung erfolgte ebenso, wie dies beim Abbau des Hydrazids A bereits beschrieben wurde. Die Bildung des Oxazolidons aus dem Säureazid (Ve) erfolgt auch in diesem Falle mit größter Leichtigkeit. Ausbeute an Rohprodukt vom Schmp. 138° : 3 g ($81,7\%$ d. Th.). Nach einmaligem Umlösen aus Äthanol wurde der Schmp. auf 146° erhöht. Schmp. nach HOMER [7] $145\text{—}147^\circ$, nach CLOSE [1] $146\text{—}146,5^\circ$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ (177,2). Ber. C 67,8; H 6,3; N 7,9. Gef. C 67,7; H 6,5; N 7,9%.

(±)-nor-Ephedrin (VIIIc; (±)-erythro-Form)

1,2 g des oben gewonnenen, rohen Oxazolidons (Schmp. 138°) wurden mit 15 ml 2n-Natronlauge 5 Stunden hindurch rückfließend gekocht. Nach Abkühlen wurde mit Äther extrahiert, der ätherische Auszug über MgSO_4 getrocknet und bei Unterdruck eingetrocknet. Es blieb ein Öl zurück, das beim Anreiben kristallisierte. 1,0 g (98% d. Th.); Schmp. 101° . Nach einmaligem Umlösen aus Alkohol schmolz die Substanz allein oder mit authentischem (±)-nor-Ephedrin vermischt bei $102\text{—}103^\circ$.

(±)-N-Methyl-*cis*-4-methyl-5-phenyl-oxazolid-2-on (IXc, bzw. (+)-XIIb)

a) 1,55 g des rohen *cis*-Oxazolidon (XIIa; Schmp. 138°) wurden in einer Lösung von 0,3317 g Natrium in 8,5 ml absol. Methanol gelöst und dann bei Unterdruck trocken verdampft. Der Rückstand wurde in 10 ml absol. Toluol mit 1,25 ml Dimethylsulfat so behandelt, wie dies bei der Methylierung des *trans*-Derivates geschah. Nach der üblichen Verarbeitung wurden 1,3 g (77,7% d. Th.) eines kristallinen Rohproduktes gewonnen, das am zweckmäßigsten durch Vakuumsublimation (2 mm) bei 100° gereinigt werden konnte. Schmp. 56°.

$C_{11}H_{13}O_2N$ (191,22). Ber. C 69,1; H 6,8; N 7,3. Gef. C 69,4; H 6,6; N 7,5%.

b) Eine Lösung von 1,1 g (±)-Ephedrin-hydrochlorid (Schmp. 188°) in 5 ml absol. Methanol wurde mit der stöchiometrischen Menge einer Natriummethylat-Lösung versetzt, das gebildete Natriumchlorid durch Hinzufügen von Äther gefällt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand mittels Wasserstrahlvakuum bei 100° der Sublimation unterworfen. 0,5 g des gewonnenen kristallinen (±)-Ephedrins (Schmp. 73—74°) wurden in einem Gemisch von 10 ml absol. Benzol und 10 ml Propylcarbonat gelöst, 4 ml der Lösung abdestilliert, der Rückstand mit einer Methanollösung von 0,0218 g Natriummethylat versetzt und 1 Stunde am Wasserbad rückfließend gekocht. Nun wurde die Lösung bei Unterdruck eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen, die Lösung der Reihe nach mit Wasser, mit 2 ml 0,1n-Salzsäure, mit verdünnter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und schließlich mit Wasser gewaschen, dann getrocknet ($MgSO_4$) und eingedampft. Der ölige Rückstand erstarrte sofort nach Einimpfen mit dem nach a) gewonnenen Präparat. Ausbeute: 0,49 g (85,7% d. Th.). Durch Vakuumsublimation (2 mm) bei 100° konnten 0,46 g eines analysenreinen Produktes gewonnen werden, das übereinstimmend mit dem Produkt nach a) bei 56° schmolz. Eine Mischprobe der beiden Produkte zeigte keine Depression, hingegen sank der Schmp. eines gleich- teiligen Gemisches des *cis* (Schmp. 49—50°) und des *trans* (Schmp. 56°) Oxazolidon-Derivates bis 35°.

(±)-Ephedrin (Xc; (±)-*erythro*-Form)

Eine Lösung von 0,25 g des oben gewonnenen Oxazolidon-Derivates (Schmp. 56°) in einem Gemisch von 5 ml 2n-Natronlauge und 10 ml Alkohol wurde 3 Stunden hindurch rückfließend gekocht. Man destillierte die Hauptmenge des Alkohols bei Unterdruck ab und zog danach die alkalische Lösung mit Äther aus. Die vereinigten Ätherlösungen wurden nach dem Trocknen ($MgSO_4$) bis zur congosäuren Reaktion mit alkoholischer Salzsäure versetzt und nachher bei Unterdruck eingedampft. Das rohe *Hydrochlorid* wurde am Filter mit insgesamt 2 ml Chloroform digeriert und gewaschen. Das reine Produkt schmolz bei 188—189° und wog 0,254 mg (96,8% d. Th.). Eine Mischprobe mit authentischem (±)-Ephedrinhydrochlorid zeigte denselben Schmp.

$C_{10}H_{16}ONCl$ (201,7). Ber. C 59,5; H 8,0; N 6,9. Gef. C 59,6; H 8,1; N 6,8%.

Für seine Ratschläge und für sein, diesen Untersuchungen entgegengebrachtes Interesse spreche ich Herrn Prof. V. BRUCKNER meinen herzlichsten Dank aus. — Die Mikroanalysen wurden in unserem Institut von H. SCHWEIGER durchgeführt, wofür ich auch an dieser Stelle bestens danke.

ZUSAMMENFASSUNG

Der aus Benzaldehyd und (±)- α -Brompropionsäureäthylester leicht gewinnbare α -Methyl- β -phenyl-hydracrylsäureäthylester ließ sich mit Hydrazin zu einem Gemisch der *threo*- und *erythro*-Isomere des (±)- α -Methyl- β -phenylhydracrylsäurehydrazids umwandeln. Die stereoisomeren Racemate konnten durch fraktionierte Kristallisation aus Wasser gut getrennt werden. Die aus ihnen gewinnbaren Azide liefern bei ihrer Zersetzung zwei verschiedene Ringurethane. Das aus dem *threo*-Isomer gewinnbare (±)-*trans*-4-Methyl-5-phenyl-oxazolid-2-on läßt sich alkalisch zu (±)- ψ -*nor*-Ephedrin, sein mit Hilfe von Dimethylsulfat herstellbares N-Methylderivat zu (±)- ψ -Ephedrin verseifen. Das aus dem *erythro*-Hydrazid gewinnbare (±)-*cis*-4-Methyl-5-phenyloxazolid-2-on bzw. sein N-Methylderivat lieferte bei der alkalischen Verseifung (±)-*nor*-Ephedrin bzw. (±)-Ephedrin.

LITERATUR

1. G. SCHROETER: C. **1940**, I. 1470 (D. R. P. Kl. 120, Nr. 220 852).
2. E. D. BERGMANN und M. SULZBACHER: J. Org. Chem. **16**, 84 (1951).
3. R. BALTZLY und J. S. BUCK: J. Amer. Chem. Soc. **62**, 161 (1940).
4. W. S. IDE und R. BALTZLY: J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1084 (1948).
5. D. SHAPIRO: J. Org. Chem. **15**, 1027 (1950).
6. G. J. DRAIN: J. Russ. Phys. Chem. Ges. **29**, 213 (1896); C. **1897**, II. 349.
7. A. H. HOMEYER: C. A. **40**, 4084 (1946) [U. S. Patent 2399 118 (1946)].
8. G. FODOR und K. KOCZKA: J. Chem. Soc. **1952**, 850.
9. K. FREUDENBERG, E. SCHOEFFEL und E. BRAUN: J. Amer. Chem. Soc. **54**, 234 (1932).
10. G. FODOR, V. BRÜCKNER, J. KISS und G. ÖHEGYI: J. Org. Chem. **14**, 337 (1949).
11. J. W. CLOSE: J. Org. Chem. **15**, 1131 (1950).
12. CH. JAROWSKI und W. H. HARTUNG: J. Org. Chem. **8**, 564 (1943).
13. F. W. HOONER und H. B. HASS: J. Org. Chem. **12**, 506 (1947).

APPLICATION OF THE REFORMATZKY REACTION AT THE SYNTHESIS OF EPHEDRINE BASES

J. WEIN

(Institute of Organic Chemistry, L. Eötvös University, Budapest)

Received September 30, 1956

Summary

It was found that α -methyl- β -phenyl hydraacrylic ethylate, a compound which can easily be produced from benzaldehyde and (\pm)- α -bromo-propionic ethylate, can be converted by hydrazine into a mixture of the *threo*- and *erythro*-isomers of (\pm)- α -methyl- β -phenyl hydraacrylic hydrazide. These stereoisomeric racemates proved to be readily separable by fractionated crystallisation from water. On the decomposition of azides prepared from the racemates two different cyclic urethanes were obtained. On saponification in an alkaline medium, (\pm)-*trans*-4-methyl-5-phenyl-oxazolid-2-one prepared from *threo*-isomer yielded (\pm)-*ψ*-*nor*-ephedrine, whereas the N-methyl derivative prepared by dimethylsulphate gave (\pm)-*ψ*-ephedrine. In contrast to this, (\pm)-*cis*-4-methyl-5-phenyl-oxazolid-2-one and its N-methyl derivative, respectively, afforded, on saponification, (\pm)-*nor*-ephedrine and (\pm)-ephedrine, respectively.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИИ РЕФОРМАТСКОГО В СИНТЕЗЕ ЭФЕДРИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ

Я. ВЕЙН

(Институт органической химии Университета им. Л. Эöтöшa, г. Будапешт)

Получено 30 сентября 1956 г.

Резюме

Легко получаемый из бензальдегида и этилового эфира (\pm)- α -бром-пропионовой кислоты этиловый эфир α -метил- β -фенил-гидракриловой кислоты с помощью гидразид превращается в смесь *трео*- и *эритро*-изомеров гидразида (\pm)- α -метил- β -фенил-гидракриловой кислоты. Стереизомерные рацематы хорошо отделимы друг от друга путем фракционированной кристаллизации из воды. При разложении полученных из них азидов образуются два различные циклические уретаны. Полученный из *трео*-изомера (\pm)-*транс*-4-метил-5-фенил-оксазолид-2-он в щелочной среде омыляется в (\pm)-*ψ*-*нор*-эфедрин, а получаемое из него с помощью диметилсульфата N-метиловое производное омыляется в (\pm)-*ψ*-эфедрин. Полученный из *эритро*-гидразида (\pm)-*цис*-4-метил-5-фенил-оксазолид-2-он в процессе щелочного омыления дает (\pm)-*нор*-эфедрин, а N-метиловое его производное — превращается в (\pm)-эфедрин.

Dr. János WEIN, 1620 Mc Elderry Str., Baltimore 5, Md., USA

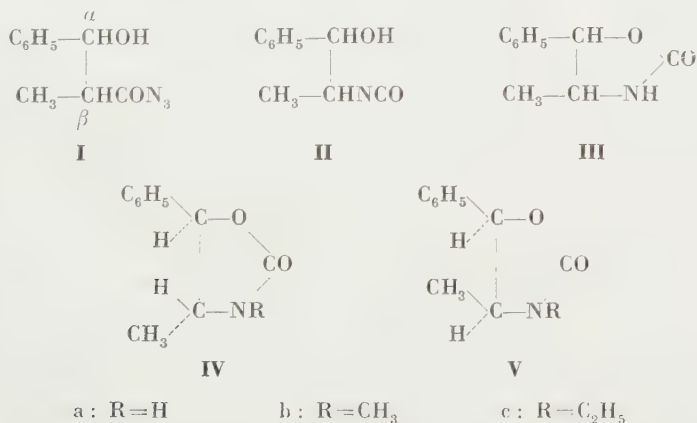
EINFLUSS DES RAUMBEDARFS DER ACYLIERTEN BASISCHEN GRUPPE AUF DIE N→O-ACYLWANDERUNGS- GESCHWINDIGKEIT BEI EPHEDRIN- UND ψ -EPHEDRIN- DERIVATEN

J. WEIN

(Institut für Organische Chemie, L. Eötvös Universität, Budapest)

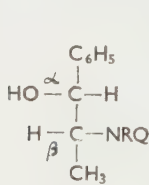
Eingegangen am 30. September 1956

Gelegentlich einer Synthese von Ephedrinbasen wurde gefunden [1], daß im Laufe des Curtius'schen Abbaus der diastereomeren α -Methyl- β -phenylhydracrylsäure-azide (I) — unabhängig davon, ob sie der *threo*- oder *erythro*-Reihe angehören — Ringurethane (III) der entsprechenden sterischen Reihe entstehen. Dies bleibt der Fall auch dann, wenn die Zersetzung der Azide in Äthanollösung erfolgt. Man kann somit feststellen, daß zwischen der Isomerisierungsbereitschaft der diastereomeren Isocyansäureester (II) — der vermutlichen Zwischenprodukte der Ringurethanbildung — kein merkbarer Unterschied besteht. Dies ist deshalb bemerkenswert, weil aus dem racemischen *threo*-Typ (–)-*trans*-4-Methyl-5-phenyl-oxazolid-2-on (IVa)*, aus dem *erythro*-Typ hingegen (+)-*cis*-4-Methyl-5-phenyl-oxazolid-2-on (Va) entsteht, im letzteren also die geräumige Phenyl- und Methylgruppe in eine sterisch ungünstige Lage gezwungen ist. Eben deswegen könnte man damit rechnen, daß in Alkohollösung bei der Umsetzung des Säureazids I von *erythro*-Typ die Bildung eines offenkettigen Urethans (R—NHCOOC₂H₅) als Konkurrenzreaktion zur Geltung kommt, was aber nicht der Fall war.

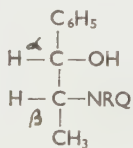


* Es wird hier und im folgenden nur die eine (willkürlich gewählte) Komponente des enantiostereomeren Paares formuliert.

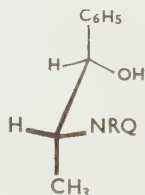
Nun ist bekannt, daß die durch Säuren bewirkte $N \rightarrow O$ -Acylwanderung bei *N*-acylierten Ephedrin- und *nor*-Ephedrinbasen in der *threo*-Reihe (*ψ*-Ephedrin) mit einer viel größeren Geschwindigkeit verläuft, als in der *erythro*-Reihe (Ephedrin), weiterhin, daß diese Reaktion in der *threo*-Reihe praktisch ohne Inversion des α -Asymmetriecentrums vor sich geht, während in der *erythro*-Reihe auch schon die mit der Inversion des α -Asymmetriecentrums verbundene Reaktion stark zur Geltung kommt [2, 3, 4]. FODOR und Mitarbeiter [5] konnten zeigen, daß unter geeigneten Versuchsbedingungen in den zwei sterischen Reihen ein derartig großer Unterschied zwischen den $N \rightarrow O$ -Acylwanderungsgeschwindigkeiten besteht, daß diese Umlagerung als stereospezifische Reaktion der *threo*-Reihe betrachtet werden kann. Den auffallenden Unterschied, der zwischen der Geschwindigkeit der $N \rightarrow O$ -Acylwanderungen der Diastereoisomeren besteht, haben WELSH [3], CLOSE [4] und FODOR [2] auf sterische Gründe zurückgeführt. Den Ausgangspunkt bildete die Anschauung, daß die bevorzugte Konformation der Basen und ihrer *N*-Acyllderivate durch die entfernteste Lage der Phenyl- und Methylgruppe gekennzeichnet ist. Diese Konformation des Ephedrins (**VIIb**) veranschaulicht Formel **IXb**, die des *ψ*-Ephedrins (**VIb**) Formel **VIIIb**. Z. FÖLDI und Mitarbeiter [6] konnten neuerdings auf Grunde der verschiedenen Bildungsbereitschaft und Beschaffenheit von Kupfer(II)-Chelaten in den zwei sterischen Reihen einen eleganten Beweis für diese bevorzugte Konformation der unacylierten Basen erbringen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen ließen zugleich darauf schließen, daß die Konformation **VIIIb** des *ψ*-Ephedrins — außer der entferntesten Lage der Phenyl- und Methylgruppe — auch noch wegen der Bildungsmöglichkeit einer H-Brücke (**XIII**) bevorzugt ist.



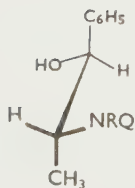
VI



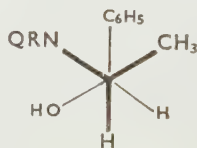
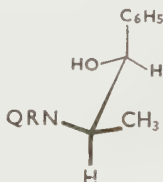
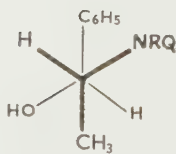
VII



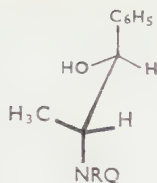
VIII



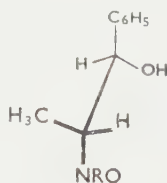
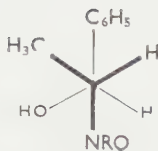
IX



X



XI



XII

a: R=H Q=H

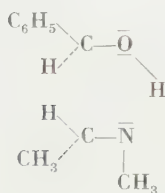
f: R=H

Q=C₆H₅COb: R=CH₃ Q=Hg: R=C₂H₅Q=C₆H₅COc: R=C₂H₅ Q=Hh: R=CH(CH₃)₂Q=C₆H₅COd: R=CH(CH₃)₂ Q=H

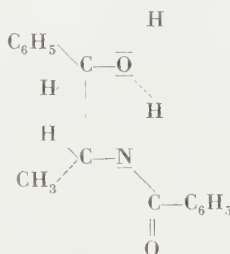
i: RQ=>C=O

e: R=H Q=C₆H₅CO

k: R=Alkyl

Q=C₆H₅CO

XIII



XIV

Es ist nun ersichtlich, daß die bevorzugte Konformation der N-acylierten (z. B. benzoylierten) *threo*-Base (VIII_f) Raumverhältnisse darstellt, die für die durch Säuren bewirkte und ohne Inversion verlaufende N → O-Acylwanderung äußerst günstig sind, da einerseits die Hydroxyl- und die Acylgruppe zu einander ganz nahe liegen, andererseits im Übergangsstadium, das nach WELSH [3] durch Bildung eines Oxazolidinringes gekennzeichnet werden kann, die Phenyl- und Methylgruppe ihre entfernte Lage beibehalten können. Hingegen gestalten sich die Raumverhältnisse für die ohne Inversion verlaufende N → O-Acylwanderung bei der bevorzugten Konformation der N-acylierten *erythro*-Base (IX_f) sehr ungünstig. Eine N → O-Acylwanderung kann hier ohne Inversion des α-Asymmetriecentrums nur dann erfolgen, wenn eine Drehung um die α-β-Achse stattfindet (IX_f → X_f); überdies werden im Übergangsstadium (Bildung des Oxazolidonringes) die geräumigen Gruppen (Phenyl und Methyl) in eine Nähe zueinander gezwungen, bei der ihre gegenseitige Abstoßung schon stark zur Geltung kommt. Bei der N-acylierten *erythro*-Base sind die Raumverhältnisse eben für eine mit der Inversion des α-Asymmetriecentrums verbundene (ihrem Wesen nach viel langsamer ver-

laufende) $N \rightarrow O$ -Acylwanderung, d. h. für einen nucleophilen Angriff des Acylsauerstoffatoms gegen das α -Asymmetriecentrum und gleichzeitige Verdrängung der Hydroxylgruppe günstig gestaltet: (vgl. hierzu den von WELSH [3] angegebenen Mechanismus).

Als eine mögliche Deutung der praktisch gleichen Bereitschaft der diastereomeren Isocycansäureester (**II**) zur Ringurethanbildung könnte man hervorheben, daß die Umsetzung $I \rightarrow II \rightarrow III$ augenscheinlich mehr exotherm ist als die Acylwanderungsreaktion und somit beim Isocycansäureester (**II**) der *erythro*-Reihe, falls diesem die bevorzugte Konformation **IXi** zukommen sollte, der zum Konformationswechsel **IXi** \rightarrow **Xi** nötige Energieaufwand reichlich gedeckt werden kann. Diese Deutung ließe aber die Frage offen, warum bei der Zersetzung des *erythro*-Azids in Alkohollösung die Bildung eines offenkettigen Urethans wenigstens nicht als Konkurrenzreaktion auftritt. Mit dieser Frage drängt sich zugleich eine zweite auf, ob nämlich die bevorzugte Konformation der diastereomeren Isocycansäureester (**II**) ebenso durch die möglichst größte Entfernung der Phenyl- und Methylgruppe bedingt ist (*erythro* **IXi**, *threo* **VIIIi**), wie dies bei den Ephedrinbasen und ihren N -Acylderivaten vermutet wurde. Nimmt man nämlich an, daß die gegenseitige Abstossung der Phenyl- und Isocyangruppe größer ist als die der Phenyl- und Methylgruppe, so lassen sich für die diastereomeren Isocycansäureester (**II**) die bevorzugten Konformationen **XIIi** und **XIi** ableiten. Wie ersichtlich, ist bei diesen Konformationen die relative Lage der bei der Isomerisierungsreaktion beteiligten zwei Gruppen ($-OH$ und NCO) in beiden sterischen Reihen gleich und durch dieselbe Nähe gekennzeichnet, wie es bei Konformation **VIIIi** des *threo*-Typs der Fall ist. Auf Grund der bevorzugten Konformation **XIi** bzw. **XIIi** ließe es sich erklären, daß bei der Zersetzung in Alkohollösung weder das *threo*-Azid, noch das *erythro*-Azid ein offenkettiges Urethan liefert.

Mit Bezug auf die Möglichkeit der bevorzugten Konformation **XIi** und **XIIi** bei den diastereomeren Isocycansäureestern, war es angezeigt zu untersuchen, welche Verschiebung in der $N \rightarrow O$ -Acylwanderungsgeschwindigkeit bei den N -benzoylierten *nor*-Ephedrinbasen (*erythro* **VIIe**, *threo* **VIe**) eintritt, wenn das am Stickstoffatom haftende Wasserstoffatom der Reihe nach gegen immer größere Alkylgruppen vertauscht wird. Erwägt man den Einfluß, den die bevorzugte Konformation auf die Geschwindigkeit der $N \rightarrow O$ -Acylwanderung ausübt, so kann man erwarten, daß sich die Geschwindigkeit in der *erythro* und *threo*-Reihe in entgegengesetztem Sinne verschiebt, wenn sich der Raumbedarf der Alkylgruppe vergrößert. Es ist nämlich mit wachsendem Raumbedarf der Alkylgruppe in der *erythro*-Reihe ein Anwachsen der $N \rightarrow O$ -Acylwanderungsgeschwindigkeit zu erwarten, da der Raumbedarf der gesamten Gruppe NRQ ($R = \text{Alkyl}$, $Q = \text{Benzoyl}$) den der C -Methylgruppe schon überschreiten kann und somit der bevorzugten Konformation nicht mehr die Anordnung **IXk**, sondern eher die für die ohne Inversion verlaufende (schnel-

lere) $N \rightarrow O$ Acylwanderung günstigere Anordnung **XI**k entsprechen würde. Hingegen ist in der *threo*-Reihe mit steigendem Raumbedarf der Alkylgruppe eine geringe Verminderung der $N \rightarrow O$ -Acylwanderungsgeschwindigkeit zu erwarten, wenn man annimmt, daß hier als bevorzugte Konformation anstatt der Anordnung **VIII**k eher die Anordnung **XII**k zur Geltung kommt, da dann im Übergangszustand (Bildung eines Oxazolidinringes) die geräumige NRQ-Gruppe gleichzeitig mit der besseren Annäherung der Hydroxylgruppe auch der geräumigen Phenylgruppe näher rücken muß. Trotz gleicher relativer Lage der Hydroxyl- und der NRQ-Gruppe bei den bevorzugten Konformationen **XI**k und **XII**k ist es nicht zu erwarten, daß im Falle einer sehr geräumigen Alkylgruppe die $N \rightarrow O$ -Acylwanderungsgeschwindigkeit des *erythro*-Isomers (**XI**k) diejenige des *threo*-Isomers (**XII**k) erreichen könnte, da bei der schnelleren, ohne Inversion verlaufenden Acylwanderung im Übergangszustand (Bildung eines Oxazolidinringes) die Phenyl- und Methylgruppe beim *erythro*-Isomer in eine fast gedeckte Lage gezwungen wird, beim *threo*-Isomer hingegen nicht.

Zur Überprüfung der Richtigkeit der oben erörterten Folgerungen wurde die $N \rightarrow O$ -Acylwanderungsgeschwindigkeit beim N-Benzoyl-(\pm)-*nor*-ephedrin (**VII**e) und N-Benzoyl-(\pm)-*ψ*-*nor*-ephedrin (**VI**e), weiterhin bei ihren N-Methyl-, N-Äthyl- und N-Isopropylderivaten bestimmt. Von den Grundbasen, die nach SCHOTTEN-BAUMANN leicht N-benzoyliert werden konnten, wurden die *nor*-Verbindungen, ihre N-Methyl- und N-Äthyl- und N-Isopropyl-derivate [(\pm)-Ephedrin und (\pm)-*ψ*-Ephedrin] und N-Alkyl-derivate aus den entsprechenden Ringurethanen (**III**) bzw. ihren N-Alkyl-derivaten durch alkalische Hydrolyse hergestellt [1]. Dieses Verfahren war zur Synthese der N-Isopropyl-derivate weniger geeignet; sie wurden deshalb aus den entsprechenden *nor*-Verbindungen durch reduktive Kondensation mit Aceton nach dem Verfahren von ENGELHARDT und Mitarbeitern [7] hergestellt. Es wurde auch die Herstellung der N-*tert*.-Isobutyl-derivate geplant, jedoch konnte ihre Synthese bisher nicht verwirklicht werden.

Die Geschwindigkeit der $N \rightarrow O$ -Acylwanderung wurde nach dem Verfahren von WELSH [3] bestimmt. Man ließ die Reaktion bei Derivaten der *threo*-Reihe (**VI**) in einem Ultrathermostaten bei $30^\circ \pm 0,1^\circ$, bei Derivaten der *erythro*-Reihe (**VII**) (wegen der viel längeren Beobachtungsdauer) in einem gewöhnlichen Thermostaten bei $30^\circ \pm 1,5^\circ$ verlaufen. Die angesetzten, rund 0,025—0,05 molaren Alkohollösungen der N-Benzoyl-derivate enthielten in geringem Überschuß (14—20%) die nötige Salzsäure, deren wachsender Verbrauch durch Titrierung zeitweise entnommener Proben mit 0,05n Natronlauge (Methylrot + Methyleneblau) ermittelt wurde. — Die $N \rightarrow O$ -Acylwanderungsgeschwindigkeit stellt bei den *threo*-Derivaten Abb. 1, bei den *erythro*-Derivaten Abb. 2 graphisch dar. An der Ordinate ist die gebildete Menge des Esterhydrochlorids in Prozenten, an der Abszisse die Zeit in Stunden aufgetragen.

Es ist ersichtlich, daß die Versuchsergebnisse, mit Ausnahme des Verhaltens des N-Benzoyl-(\pm)-*ψ*-*nor*-ephedrins (**VIe**), der Erwartung im großen und ganzen entsprechen. Die N \rightarrow O-Acylwanderungsgeschwindigkeit ist bei den *threo*-Derivaten immer bedeutend größer, als bei den analogen *erythro*-Derivaten. Während jedoch in den ersten 24 Std. prozentuell 22mal so viel N-Benzoyl-(\pm)-*ψ*-ephedrin (**VIIf**), als N-Benzoyl-(\pm)-ephedrin (**VIIIe**) umge-

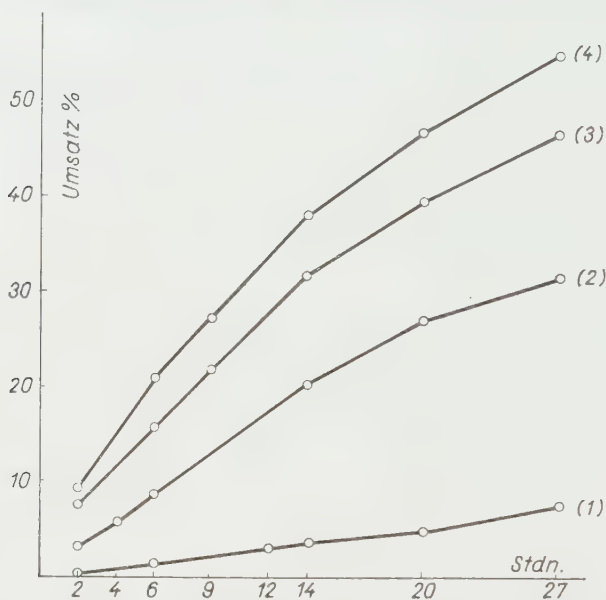


Abb. 1. N \rightarrow O-Acylwanderungsgeschwindigkeit in der (\pm)-*threo*-Reihe bei $30^{\circ} \pm 0,1^{\circ}$
 (1) N-Benzoyl-*ψ*-*nor*-ephedrin; (2) N-Isopropyl-N-benzoyl-*ψ*-*nor*-ephedrin; (3) N-Äthyl-N-benzoyl-*ψ*-*nor*-ephedrin; (4) N-Benzoyl-*ψ*-ephedrin

setzt wird, verringert sich dieses Verhältnis beim N-Benzoyl-N-isopropyl-(\pm)-*ψ*-*nor*-ephedrin (**VIh**) und N-Benzoyl-N-isopropyl-(\pm)-*nor*-ephedrin (**VIIh**) auf 6:1. Die Umsetzungsgeschwindigkeit der N-Äthyl-derivate liegt in beiden sterischen Reihen zwischen derjenigen der N-Methyl- und N-Isopropyl-derivate.

Ein von der Erwartung scheinbar völlig abweichendes Verhalten ließ sich beim N-Benzoyl-(\pm)-*ψ*-*nor*-ephedrin (**VIe**) beobachten. Die N \rightarrow O-Acylwanderungsgeschwindigkeit war hier in der Reihe nicht die größte, sondern eben die kleinste. Es ist nun möglich, daß im N-Benzoyl-(\pm)-*ψ*-*nor*-ephedrin eine intramolekulare H-Bindung vorliegt, die aber andersartig ist, als im *ψ*-*nor*-Ephedrin oder *ψ*-Ephedrin. Während nämlich im *ψ*-Ephedrin diese Bindung vom H-Atom der Hydroxylgruppe herrührt (**XIII**), besteht die Bildungsmöglichkeit einer eben solchen Bindung beim N-Benzoyl-(\pm)-*ψ*-*nor*-ephedrin (**VIe**) nicht, denn: erstens ist die Elektronendichte am Stickstoffatom zu gering, und zweitens, eben durch diese Verringerung ist die N—H-

Bindung — wie allgemein bei den Acylaminen — gelockert. Eben deshalb wird man annehmen dürfen, daß sich beim N-Benzoyl-(\pm)- ψ -nor-ephedrin (**VIe**) zwar keine intramolekulare H-Bindung mit Vermittlung des, der Hydroxylgruppe angehörenden H-Atoms ausbilden kann, wohl aber eine, die vom H-Atom der NH-Gruppe herrührt, wie die Formel **XIV** zeigt. Die bei den Versuchen angewandte niedrige Säurekonzentration macht es nun verständlich, daß in der *threo*-Reihe eben beim N-Benzoyl-(\pm)- ψ -nor-ephedrin (**VIe** bzw. **XIV**) die geringste N \rightarrow O-Acylwanderungsgeschwindigkeit angetroffen wurde,

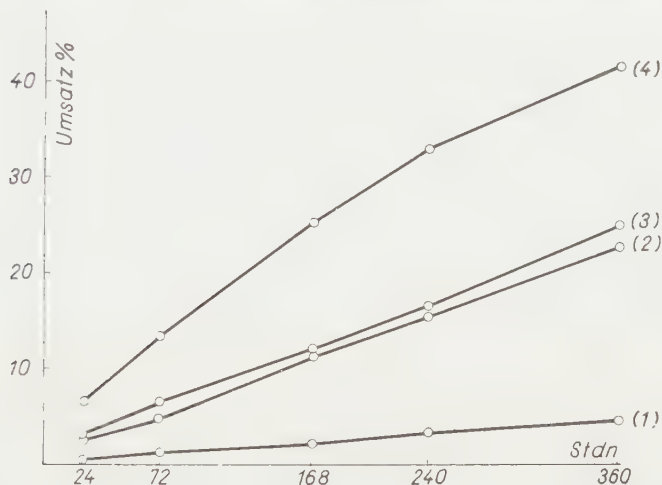


Abb. 2. N \rightarrow O-Acylwanderungsgeschwindigkeit in der (\pm)-*erythro*-Reihe bei $30^\circ \pm 1,5^\circ$
 (1) N-Benzoyl-nor-ephedrin; (2) N-Benzoyl-ephedrin; (3) N-Äthyl-N-benzoyl-nor-ephedrin;
 (4) N-Isopropyl-N-benzoyl-nor-ephedrin

da bei einer kleinen H-Ionenkonzentration noch eine gewisse Stabilität der H-Bindung zu erwarten ist.

Zur Entscheidung der Frage, welche Verschiebung bei verschiedenem Raumbedarf der N-Alkylgruppen im Verhältnis der mit und ohne Inversion verlaufenden N \rightarrow O-Acylwanderung eintritt, sind weitere Untersuchungen nötig.

Beschreibung der Versuche

(\pm)- ψ -nor-Ephedrin (**VIa**), (\pm)-nor-Ephedrin (**VIIa**), (\pm)- ψ -Ephedrin (**VIb**) und (\pm)-Ephedrin (**VIIb**) wurden nach dem bereits beschriebenen Verfahren [1], ihre schon bekannten (5) N-Benzoylderivate (**VIe**, **VIf**, **VIIe**, **VIIIf**) nach der Schotten-Baumann'schen Methode [5] hergestellt.

(\pm)-*trans*-4-Methyl-5-phenyl-N-äthyl-oxazolid-2-on (**IVc**)

Man löste 4,4 g eines rohen (\pm)-*trans*-4-Methyl-5-phenyloxazolid-2-ons (**VI**) vom Schmp. 115° (dessen Herstellung bereits beschrieben wurde [1]) in 20 ml einer 1%igen absol. methano-

lischen Natriummethylatlösung, dampfte nachher die Lösung bei Unterdruck ein und trocknete den Rückstand im Exsiccator über konz. Schwefelsäure und Calciumchlorid solange, bis er zu einem feinen Pulver zerrieben werden konnte. Eine Suspension dieses Natriumsalzes in 25 ml absol. Toluol wurde nach Zusatz von 3,85 g (3,3 ml) Diäthylsulfat 1 Stunde am siedenden Wasserbad erwärmt, dann — nach dem Abkühlen — mit 20 ml Wasser ausgeschüttelt und die wäßrige Schicht einige Male mit wenig Toluol extrahiert. Die nach Vereinigung der Toluol-auszüge gewonnene Lösung wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und dann i. V. (18 mm) eingedampft. Zum Schluß destillierte man den öligen Rückstand im Hochvakuum ab, wobei das Destillat allmählich erstarrte. Schmp. 35°. Ausbeute 2,8 g (55,5% d. Th.).

$C_{12}H_{15}O_2N$ (205,24). Ber. N 6,8. Gef. N 6,9; 7,0%.

(±)-N-Äthyl-*ψ*-nor-ephedrin (VIc)

Eine Lösung von 2,2 g (±)-*trans*-4-Methyl-5-phenyl-N-äthylloxazolid-2-ons in 30 ml Äthanol wurde nach Zusatz von 30 ml 2n Natronlauge 3 Stdn. rückfließend gekocht, dann die Lösung bei Unterdruck bis auf ein Drittel eingengt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abdampfen der getrockneten ($MgSO_4$) Äther-Lösung destillierte man den öligen Rückstand bei 2 mm, wobei 1,86 g eines öligen, in verd. Salzsäure nicht vollständig löslichen Destillats gewonnen wurden. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt in 10,4 ml n Salzsäure gelöst, die Lösung nach Zusatz von 10 ml Äthanol bei Unterdruck eingedampft, der Rückstand — zwecks vollständiger Entwässerung — mit 3 ml absol. Äthanol versetzt, bei Unterdruck abermals trockengedampft und diese Behandlung noch einigemal wiederholt. Das so gewonnene Hydrochlorid des (±)-N-Äthyl-*ψ*-nor-ephedrins wurde aus einem wasserfreien Gemisch von Butanol und Äther umkristallisiert. Ausbeute 1,15 g (54,7% d. Th.). Schmp. 152°.

$C_{11}H_{18}ONCl$ (215,7). Ber. N 6,5; Cl 16,4. Gef. N 6,4, 6,3; Cl 16,6%.

(±)-N-Äthyl-N-benzoyl-*ψ*-nor-ephedrin (VIg)

Aus 1,15 g (±)-N-Äthyl-*ψ*-nor-ephedrin-hydrochlorid und 1,12 g Benzoylchlorid wurden nach dem für die N-Benzoylierung des (±)-Ephedrins beschriebenen Verfahren [5] 1,5 g eines mit 0,05n Salzsäure gewaschenen Rohproduktes gewonnen. Es wurde aus Benzol-Petroläther umkristallisiert. Ausbeute 1,1 g (76,2% d. Th.), Schmp. 116°.

$C_{18}H_{21}O_2N$ (283,35). Ber. N 4,9. Gef. N 5,1; 5,0%.

(±)-N-Isopropyl-*ψ*-nor-ephedrin (VIId)

Eine Lösung von 4,25 g *ψ*-nor-Ephedrinhydrochlorid in 100 ml absol. Äthanol wurde nach Zusatz von 1,85 g wasserfreiem Natriumacetat, 9 ml Aceton, 0,8 g Pd-Tierkohle (20% Pd) und 2 Tropfen Platinchloridlösung hydriert. Die Wasserstoffaufnahme kam bei 2250 n ml zum Stillstand. Die filtrierte Lösung wurde mit einer absol. äthanolischen Chlorwasserstofflösung angesäuert (Kongo), dann bei Unterdruck eingedampft. Das so gewonnene Hydrochlorid des (±)-N-Isopropyl-*ψ*-nor-ephedrins wog 2,1 g (40,3% d. Th.) und schmolz bei 183–184°. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Butanol-Äther blieb der Schmp. unverändert.

$C_{12}H_{20}ONCl$ (229,7). Ber. N 6,1; Cl 15,4. Gef. N 6,0; Cl 15,2%.

(±)-N-Isopropyl-N-benzoyl-*ψ*-nor-ephedrin (VIh)

Die Herstellung erfolgte aus 1,84 g (±)-N-Isopropyl-*ψ*-nor-ephedrin-hydrochlorid und 1,69 g Benzoylchlorid nach dem bei VIg angegebenen Verfahren. Das Rohprodukt wurde aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 1,4 g (58,8% d. Th.). Schmp. 171°.

$C_{19}H_{23}O_2N$ (297,37). Ber. N 4,7. Gef. N 4,8; 4,9%.

(±)-cis-4-Methyl-5-phenyl-N-äthyl-oxazolid-2-on (Ve)

Die Verbindung wurde durch N-Äthylierung des (±)-cis-4-Methyl-5-phenyl-oxazolid-2-ons in 30 ml Äthanol wurde nach Zusatz von 30 ml 2*n* Natronlauge 1 Stunde rückfließend gekocht, dann die Lösung ebenso verarbeitet, wie dies bei der Herstellung des (±)-N-Äthyl-*γ*-nor-ephedrin (VIc) geschah. Das aus der öligen Base hergestellte Hydrochlorid wog 1,5 g (95,1% d. Th.) und zeigte nach einmaligem Umlösen aus einem Gemisch von absol. Äthanol und Äther den Schmp. von 191–192°.

(±)-N-Äthyl-nor-ephedrin (VIc)

Eine Lösung des oben gewonnenen (1,5 g) (±)-cis-4-Methyl-5-phenyl-N-äthyl-oxazolid-2-ons in 30 ml Äthanol wurde nach Zusatz von 30 ml 2*n* Natronlauge 1 Stunde rückfließend gekocht, dann die Lösung ebenso verarbeitet, wie dies bei der Herstellung des (±)-N-Äthyl-*γ*-nor-ephedrin (VIc) geschah. Das aus der öligen Base hergestellte Hydrochlorid wog 1,5 g (95,1% d. Th.) und zeigte nach einmaligem Umlösen aus einem Gemisch von absol. Äthanol und Äther den Schmp. von 191–192°.

C₁₁H₁₈ONCl (215,72). Ber. N 6,5; Cl 16,4. Gef. N 6,3; Cl 16,5%.

(±)-N-Äthyl-N-benzoyl-nor-ephedrin (VIg)

Die Herstellung erfolgte aus 0,77 g (±)-N-Äthyl-nor-ephedrin-hydrochlorid (VIc-Hydrochlorid) und 0,53 g Benzoylchlorid nach dem bei VIg angegebenen Verfahren. Das aus Benzol-Petroläther einmal umkristallisierte Produkt war analysenrein und schmolz bei 91°. Ausbeute 0,7 g (69,2% d. Th.). C₁₈H₂₁O₂N (283,35). Ber. N 4,9. Gef. N 5,0%.

(±)-N-Isopropyl-nor-ephedrin (VIId)

Die Herstellung erfolgte im großen und ganzen nach dem Verfahren von ENGELHARDT und Mitarbeitern [7], nur wurde ein anderer Katalysator angewandt. Eine Lösung von 2 g nor-Ephedrin-hydrochlorid (VIIa-Hydrochlorid) in 40 ml absol. Äthanol wurde nach Zusatz von 0,8 g wasserfreiem Natriumacetat, 5 ml absol. Aceton, 0,5 g Pd-Tierkohle (20% Pd) und 2 Tropfen Platinchloridlösung hydriert. Nach 12 Stdn. war die Wasserstoffaufnahme, die 670 ml betrug, beendet. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde bei Unterdruck trocken verdampft und der Rückstand aus Benzol-Petroläther einmal umkristallisiert. Die freie Base schmolz in Übereinstimmung mit der Literaturangabe [7] bei 90–91°. Sie wurde in das Hydrochlorid überführt, das nach einmaligem Umlösen aus Petroläther-Butanol den mit der Literaturangabe [7] übereinstimmenden Schmp. von 193–194° zeigte. Ausbeute 1,4 g (57,2% d. Th.)

(±)-N-Isopropyl-N-benzoyl-nor-ephedrin (VIIf)

Die Herstellung erfolgte aus 2,5 g (±)-N-Isopropyl-nor-ephedrin-hydrochlorid (VIId-Hydrochlorid) und 2,3 g Benzoylchlorid nach dem bei VIg angegebenen Verfahren. Das Produkt wurde aus Äthanol einmal umkristallisiert. Ausbeute 2,1 g (64,9% d. Th.). Schmp. 110°.

C₁₉H₂₃O₂N (297,37) Ber. N 4,7 Gef. 4,7%.

Bestimmung der N → O-Acylwanderungsgeschwindigkeit

Es wurden rund 0,05 g Mole der N-Benzoylderivate im 100 ml Meßkolben in etwa 40 m. 96%-igen Alkohol gelöst, die Lösung mit der nötigen Menge (äquimolekular + 14–18% Überschuß) 0,1*n* alkoholischer Salzsäurelösung versetzt, mit Alkohol bis zur Marke ergänzt, und an einer sofort entnommenen 10 ml Probe die Salzsäurekonzentration titrimetrisch mit 0,05*n* Natronlauge (Methylrot + Methylenblau) bestimmt. Aus der restlichen Lösung wurden 10 ml Anteile in Reagenzgläsern mit eingeschlipfem Stöpsel im Thermostat temperiert und dann zur zeitweisen Bestimmung des Säureverbrauchs herangezogen. Die Versuchsdaten sind untenstehend tabellarisch zusammengefaßt.

(±)-N-Benzoyl-*ψ*-nor-ephedrin

Einwage 1,2898 g (0,00505 Mol.) Molverhältnis Substanz : HCl = 1 : 1,168. Temperatur $30^{\circ} \pm 0,1^{\circ}$

Zeit Stdh	Säureverbrauch 0,05 n ml	Umsatz %
2	0,02	0,2
6	0,14	1,4
12	0,31	3,1
14	0,38	3,8
20	0,48	4,8
27	0,74	7,3

(±)-N-Benzoyl-*ψ*-ephedrin

Einwage 1,0912 g (0,00405 Mol.) Molverhältnis Substanz : HCl = 1 : 1,185. Temperatur $30^{\circ} \pm 0,1^{\circ}$

Zeit Stdh	Säureverbrauch 0,05 n ml	Umsatz %
2	0,74	9,1
6	1,69	20,9
9	2,22	27,4
14	3,08	38,0
20	3,77	46,5
27	4,40	54,3

(±)-N-Äthyl-N-benzoyl-*ψ*-nor-ephedrin

Einwage 1,0677 g (0,00376 Mol.) Molverhältnis Substanz : HCl = 1 : 1,183. Temperatur $30^{\circ} \pm 0,1^{\circ}$

Zeit Stdh	Säureverbrauch 0,05 n ml	Umsatz %
2	0,59	7,8
6	1,20	15,9
9	1,65	21,9
14	2,40	31,8
20	2,97	39,4
27	3,47	46,1

(±)-N-Isopropyl-N-benzoyl-*ψ*-nor-ephedrin

Einwage 1,3634 g (0,00458 Mol.) Molverhältnis Substanz : HCl = 1 : 1,19. Temperatur $30^{\circ} \pm 0,1^{\circ}$

Zeit Stdh	Säureverbrauch 0,05 n ml	Umsatz %
2	0,30	3,3
4	0,54	5,9
6	0,80	8,7
14	1,85	20,1
20	2,48	27,0
27	2,88	31,4

(±)-N-Benzoyl-nor-ephedrin

Einwage 1,2706 g (0,00498 Mol.) Molverhältnis Substanz : HCl = 1 : 1,2. Temperatur $30^{\circ} \pm 1,5^{\circ}$

Zeit Stdh	Säureverbrauch 0,05 n ml	Umsatz %
24	0,03	0,3
72	0,12	1,2
168	0,21	2,1
240	0,32	3,2
360	0,44	4,4

(±)-N-Benzoyl-ephedrin

Einwage 1,3455 g (0,00499 Mol.) Molverhältnis Substanz : HCl = 1 : 1,19. Temperatur $30^{\circ} \pm 1,5^{\circ}$

Zeit Stdh	Säureverbrauch 0,05 n ml	Umsatz %
24	0,24	2,4
72	0,47	4,7
168	1,13	11,3
240	1,55	15,5
360	2,25	22,5

(±)-N-Äthyl-N-benzoyl-nor-ephedrin

Einwage 0,6997 g (0,00247 Mol). Molverhältnis Substanz : HCl = 1 : 1,192. Temperatur 30° ± 1,5°

(±)-N-Isopropyl-N-benzoyl-nor-ephedrin

Einwage 1,4910 g (0,00501 Mol). Molverhältnis Substanz : HCl = 1 : 1,183. Temperatur 30° ± 1,5°

Zeit Stdh	Säureverbrauch 0,05 n ml	Umsatz %
24	0,22	4,5
72	0,31	6,3
168	0,59	11,9
240	0,80	16,2
360	1,23	24,9

Zeit Stdh	Säureverbrauch 0,05 n ml	Umsatz %
24	0,65	6,5
72	1,33	13,3
168	2,51	25,1
240	3,30	32,9
360	4,17	41,6

Für die Anregung zu dieser Arbeit sei auch an dieser Stelle Herrn Prof. V. BRUCKNER herzlich gedankt. — Die Mikroanalysen wurden in unserem Institut von H. SCHWEIGER durchgeführt, wofür ich meinen besten Dank ausspreche.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Geschwindigkeit der durch Salzsäure bewirkten N → O-Acylwanderung hängt bei den N-benzoylierten Ephedrin- und *ψ*-Ephendrinderivaten mit dem Raumbedarf der (acylierten) basischen Gruppe zusammen. Mit wachsendem Raumbedarf ist in der *threo*-Reihe eine Verringerung, in der *erythro*-Reihe hingegen eine Erhöhung der N → O-Acylwanderungsgeschwindigkeit zu beobachten. (±)-N-Benzoyl-*ψ*-nor-ephedrin weist in dieser Beziehung ein anomales Verhalten auf.

Die Versuchsergebnisse stehen im guten Einklang mit der Annahme, daß beim erhöhten Raumbedarf der acylierten basischen Gruppe die bevorzugte Konformation nicht mehr durch die *trans*-Lage der Phenyl- und Methylgruppe, sondern der Phenyl- und acylierten basischen Gruppe bedingt ist. Das anomale Verhalten des (±)-N-Benzoyl-*ψ*-nor-ephedrins dürfte auf eine intramolekulare H-Brücke zurückgeführt werden, deren H-Atom von der N—H Bindung herrührt.

LITERATUR

1. J. WEIN: Acta Chim. Hung. **17**, 181 (1958).
2. G. FODOR u. J. KISS: Nature **163**, 287 (1949).
3. D. H. WELSH: J. Am. Chem. Soc. **71**, 3500 (1949).
4. J. W. CLOSE: J. Org. Chem. **15**, 1131 (1950).
5. G. FODOR, V. BRUCKNER, J. KISS u. G. ÓHEGYI: J. Org. Chem. **14**, 337 (1949).
6. Z. FÖLDI, T. FÖLDI u. A. FÖLDI: Chem. and Ind. **1955**, 1297; Acta Chim. Hung. **11**, 339 (1957).
7. E. L. ENGELHARDT, F. S. CROSSLEY u. J. M. SPRAGUE: J. Am. Chem. Soc. **72**, 2718 (1950).

EFFECT OF STERIC REQUIREMENT OF THE ACYLATED BASIC GROUP ON THE RATE OF $N \rightarrow O$ ACYL MIGRATION OF DERIVATIVES OF EPHEDRINE AND ψ -EPHEDRINE

J. WEIN

(Institute of Organic Chemistry, L. Eötvös University, Budapest)

Received September 30, 1956

Summary

The rate of $N \rightarrow O$ acyl migration provoked by hydrochloric acid proved to be correlated with the steric requirement of the (acylated) basic group of *N*-benzoylated derivatives of ephedrine and ψ -ephedrine. Namely, in the *threo*-series, the increase of steric requirement was connected with a reduction of the rates of $N \rightarrow O$ acyl migration, whereas in the *erythro*-series these rates also increased. In this respect, (\pm) -*N*-benzoyl- ψ -*nor*-ephedrine showed an anomalous behaviour.

The experimental results were in fair accordance with the presumption that in the case of an increased steric requirement of the acylated basic group the favourable conformation is determined, in place of the *trans*-position of the phenyl and methyl groups, rather by the position of the phenyl and acylated basic groups. The anomalous behaviour of (\pm) -*N*-benzoyl- ψ -*nor*-ephedrine is attributed to the existence of an intramolecular hydrogen bridge the H atom of which originates from the $N-H$ bond.

ВЛИЯНИЕ ПОТРЕБНОСТИ В ПРОСТРАНСТВЕ АЦИЛИРОВАННОЙ ОСНОВНОЙ ГРУППЫ НА СКОРОСТЬ МИГРАЦИИ АЦИЛЕЙ $N \rightarrow O$ У ПРОИЗВОДНЫХ ЭФЕДРИНА И ψ -ЭФЕДРИНА

Я. ВЕЙН

(Институт органической химии Университета им. Л. Эöвöша, г. Будапешт)

Поступило 30 сентября 1956 г.

Резюме

Скорость миграции ацилей $N \rightarrow O$, вызванной с помощью соляной кислоты, у *N*-бензоилированных производных эфедрина и ψ -эфедрина связана с потребностью в пространстве (ацилированной) основной группы. По мере увеличения потребности в пространстве в ряду *трео*-наблюдалось снижение скорости миграции ацилей $N \rightarrow O$, а в ряду *эритро*-обнаруживалось ее повышение. Поведение (\pm) -*N*-бензоил- ψ -*но*-эфедрина в этом отношении является аномальным.

Экспериментальные результаты хорошо согласуются с предположением, согласно которому в случае увеличенной потребности в пространстве ацилированной основной группы более удобная конформация определяется уже не положением *транс* фенильной и метильной группировок, а обуславливается положением фенильной и ацилированной основной группировок. Аномальное поведение (\pm) -*N*-бензоил- ψ -*но*-эфедрина объясняется наличием внутримолекулярного водородного мостика, водородный атом которого происходит из связи $N-H$.

Dr. János WEIN, 1620 Mc Elderry Str., Baltimore 5, Md., USA

ÜBER DIE DARSTELLUNG VON ARYL-BENZO-[e]-1 : 3-THIAZINDERIVATEN, III.

BEWEISFÜHRUNG DER LAGE DER ALKOXYGRUPPE VON ARYL-BENZO-[e]-1 : 3-THIAZINDERIVATEN DURCH SYNTHESE

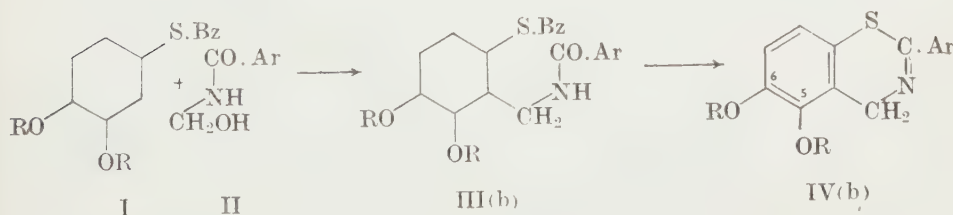
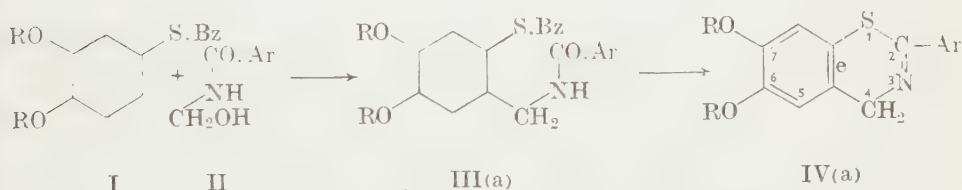
J. SZABÓ und E. VINKLER

(Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Medizinischen Universität, Szeged)

Eingegangen am 3. Januar 1958*

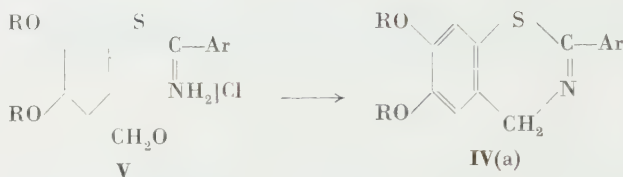
Wir haben uns in unseren früheren Mitteilungen [1, 2, 3] mit der Darstellung von Dialkoxy-2-aryl-benzo-[e]-1 : 3-thiazinderivaten durch Cyklisierungsreaktionen befaßt. Diese Reaktionen sind nicht konstitutionsbeweisend, weil die Lage der einen Alkoxygruppe unsicher ist. In diesem Falle sind nämlich zwei, sich von einander in der Lage ihrer einen Alkoxygruppe unterscheidende Isomerprodukte zu erwarten.

Die Kondensation der 3,4-Dialkoxy-S-(benzoyl)-thiophenole (**I**) mit N-(methylol)-benzamidderivaten (**II**) kann zur Bildung zweier isomerer benzamido-methylierter Produkte (**IIIa** und **IIIb**) führen, die nach Esterhydrolyse durch Ringschluß 2-Aryl-6,7-dialkoxy-benzo-[e]-1 : 3-thiazin (**IVa**) bzw. 2-Aryl-5,6-dialkoxy-benzo-[e]-1 : 3-thiazin (**IVb**) bilden.



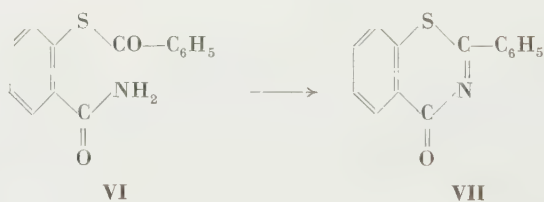
* Vorgelegt von L. VARGHA am 30. Mai 1958.

Bei Durchführung [3] der Reaktion der aromatischen Iminothioätherchlorhydrate (V) mit Paraformaldehyd haben wir die gleichen isomeren Heterocyklen erhalten.



In vorliegender Arbeit befassen wir uns mit dem Strukturbeweis der in unseren früheren Mitteilungen beschriebenen Dialkoxy-benzothiazin-Derivate.

Unsere Untersuchungen knüpfen sich an die Forschungen bezgl. der 4-Oxo-derivate der Benzthiazinbasen von BÖHME und SCHMIDT [4]. Diese Forscher stellten z. B. das 4-Oxo-2-phenyl-benzo-[e]-1:3-thiazin (VII) durch Ringschluß aus S-Benzoyl-thiosalicylsäureamid (VI) dar:



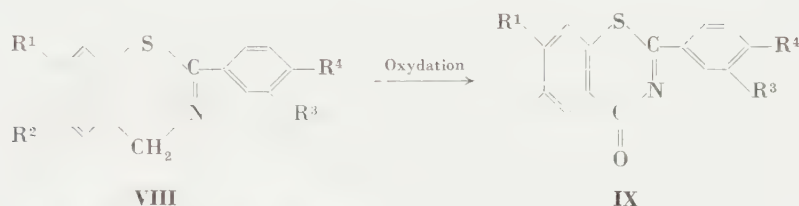
Diese Reaktion kann sich nur in einer Richtung vollziehen, da die Ausgangssubstanz beide anellierende Atome des Thiazinringes schon enthält.

Die Lage der fraglichen Alkoxygruppe wurde derart bestimmt, daß wir einerseits die von uns gewonnenen Benzthiazinbasen zu 4-Oxo-Derivaten umgewandelt, andererseits dieselbe Oxo-Derivate aus S-Aroyl-thiosalicylamiden, welche Alkoxygruppen von bewiesener Lage enthalten, dargestellt haben. Die Identität oder Verschiedenheit der auf zwei Wegen gewonnenen Produkte beweist die Lage der fraglichen Alkoxygruppe.

Für den ersteren Zweck wurden die entsprechenden Benzthiazinbasen oxydiert. Bei dieser Reaktion ist die Bildung von zwei Oxydationsprodukten zu erwarten. Einerseits ist die Oxydation des 4-C-Atoms des Moleküls, ander-

seits die des S-Atoms anzunehmen. Die Analyse (Wasserstoffgehalt) des Oxydationsprodukts beweist zweifellos, daß die 4-Oxoverbindung entstand.

Es wurden zum Zweck der Konstitutionsermittlung drei Benzthiazinbasen (**VIIIa**, **VIIIb** und **VIIIc**) [2] in Eisessig-Lösung mit Chromtrioxyd zu den entsprechenden 4-Oxobenzthiazin-derivaten (**IXa**, **IXb** und **IXc**) oxydiert.

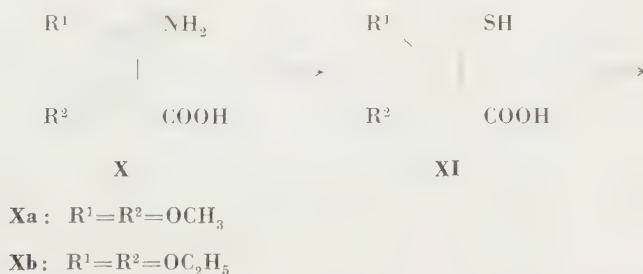


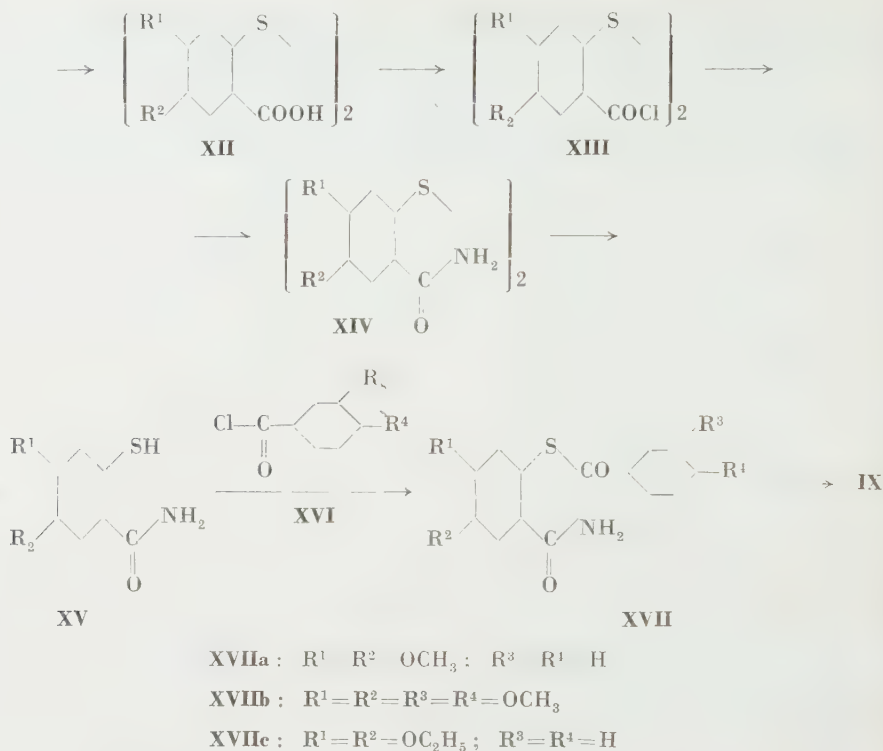
a: $R^1 = R^2 = \text{OCH}_3$; $R^3 = R^4 = \text{H}$

b: $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{OCH}_3$

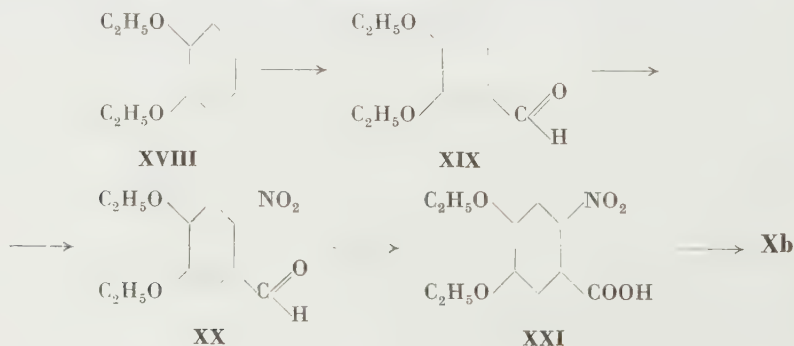
c: $R^1 = R^2 = \text{OC}_2\text{H}_5$; $R^3 = R^4 = \text{H}$

Von den beiden möglichen (6,7- und 5,6-Dialkoxy) 4-Oxo-benzthiazin-derivaten wurde die übersichtliche Synthese der 6,7-Dialkoxyderivate gewählt und in folgender Weise verwirklicht. Bei unserer Synthese diente als Ausgangssubstanz die 6-Aminoveratrumsäure (**Xa**) [5, 6] von bewiesener Struktur, welche in der üblicher Weise [7] in das Thiosalicylsäurederivate (**XIa**) umgewandelt wurde. Letztere Verbindung wurde mit Jod zu einem Dithiosalicylsäurederivat (**XIIa**) oxydiert. Die Darstellung des Säurechlorids (**XIII**) geschah zweckmäßig nach Umwandlung in das Kaliumsalz mittels Thionylchlorid. Diese Verbindung lieferte mit Ammoniak 4,4', 5,5'-Tetramethoxydiphenyldisulfid-2,2'-dicarbonsäureamid (**XIV**), aus welchem durch Reduktion mit Zink und Eisessig das Thiosalicylsäureamid-derivat (**XV**) gewonnen wurde. Dieses Säureamid lieferte in Gegenwart von Pyridin mit Aroylechloriden (**XVI**) acyliert, S-aryl-thiosalicylsäureamid-derivate (**XVIIa**, **XVIIb**), die durch Ringschluß nach BÖHME und SCHMIDT [4] mit den durch Oxydation gewonnenen 4-Oxo-derivaten identische Benzthiazinbasen (**IXa**, **IXb**) lieferten:





Zur Darstellung der Ausgangsverbindung (**Xb**) wählten wir den folgenden Weg. Brenzkatechindiäthyläther (**XVIII**) wurde mit N-Formylmethylanilin zu 3,4-Diäthoxy-benzaldehyd (**XIX**) umgewandelt [8]. Der Aldehyd lieferte durch Nitrierung das 6-Nitroderivat (**XX**) welches durch Oxydation die 6-Nitro-3,4-diäthoxy-benzoesäure (**XXI**) von bewiesener Struktur gab, das auch von GALMARINI [9] auf anderem Wege dargestellt wurde. Unser Verfahren ist aber kürzer als die Synthese letzteren Forschers. Diese Verbindung resultierte durch Reduktion von 6-Amino-3,4-diäthoxy-benzoesäure (**Xb**), welche durch oben erörterte Reaktionen weiter umwandelt werden konnte:



Die Synthese XVIII \rightarrow XXI \rightarrow Xb beweist eindeutig, daß die Reaktion I + II einen Ringschluß zu Benzthiazinderivaten mit 6,7 (und nicht 5,6)-ständigen Alkoxygruppen (also zu IVa anstatt von IVb) herbeiführt. Dies läßt sich darauf zurückführen, daß der in I dem 3-Alkoxy para-ständige Kohlenstoff C⁶ des 3,4-Dialkoxythiophenylesters eine besonders hohe Elektronendichte aufweist, während der o-Kohlenstoff, an der anderen Seite des thiophenyl-substituierten Kohlenstoffs, eine kleinere Ladungsdichte besitzt und außerdem auch sterisch behindert ist.

Beschreibung der Versuche*

Oxydationsversuche

1. 2-Phenyl-4-oxo-6,7-dimethoxy-benzo-[e]-1:3-thiazin (IXa). 2,85 g (0,01 M) 2-Phenyl-6,7-dimethoxy-benzo-[e]-1:3-thiazin (VIIIa) [2] wurden in 10 ml Eisessig gelöst und dann unter Kühlen mit Eiswasser und Schütteln nach und nach mit einer Lösung von 1,35 g Chromtrioxyd in 1 ml Wasser und 2 ml Eisessig versetzt. Während des Mischens der beiden Lösungen fiel sofort das chromsaure Salz der Thiazinbase aus. Wegen der gleichzeitig einsetzenden Oxydation erwärmte sich das Reaktionsgemisch schnell und der Niederschlag löste sich auf. Nach zehn Minuten wurde das Reaktionsprodukt durch Eingießen in Wasser ausgefällt und mit Essigester extrahiert. Die Essigesterlösung wurde mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Calciumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Alkohol zweimal umkristallisiert. Hellgelbe, verfilzte Nadeln. Schmp.: 189—190°. Ausbeute: 0,8 g. Man konnte aus der alkoholischen Mutterlauge 0,5 g unveränderte Ausgangssubstanz als Pikrat isolieren.

C₁₆H₁₃O₃NS (299,32). Ber.: C 64,20; H 4,38; N 4,68; S 10,73. Gef.: C 63,80; H 4,37; N 5,02; S 10,93%.

2. 2-(3', 4'-Dimethoxyphenyl)-4-oxo-6,7-dimethoxy-benzo-[e]-1:3-thiazin (IXb). 0,86 g (0,0025 M) 2-(3', 4'-Dimethoxyphenyl)-6,7-dimethoxy-benzo-[e]-1:3-thiazin (VIIIb) [2] wurden in 5 ml Eisessig gelöst, und mit einer Lösung von 0,4 g Chromtrioxyd in 0,5 ml Wasser und 5 ml Eisessig oxydiert. Im weiteren wurde gemäß Versuch 1 vorgegangen. Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmp. 217—218°. Ausbeute: 0,25 g.

C₁₈H₁₇O₅NS (359,38). Ber.: CH₃O 35,97. Gef.: CH₃O 35,70%.

3. 2-Phenyl-4-oxo-6,7-diäthoxy-benzo-[e]-1:3-thiazin (IXc). 1,73 g (0,005 M) 2-Phenyl-6,7-diäthoxy-benzo-[e]-1:3-thiazin (VIIIc) [2] wurden in 10 ml Eisessig gelöst, dann mit einer Lösung von 0,7 g Chromtrioxyd in 1 ml Wasser und 5 ml Eisessig oxydiert. Im weiteren wurde gemäß Versuch 1 vorgegangen. Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmp.: 154—155°. Ausbeute: 0,52 g.

C₁₈H₁₇O₃NS (327,38). Ber.: C₂H₅O 27,55. Gef.: C₂H₅O 27,70%.

Synthetische Versuche

4. 4,5-Dimethoxy-thiosalicylsäure (XIa). 9,6 g (0,05 M) 6-Amino-veratrumsäure (Xa) [6] wurden in einer Mischung aus 100 ml Wasser und 10 ml konz. Salzsäure gelöst, nachher bei 0° unter Rühren eine Lösung von 3,45 g (0,05 M) Natriumnitrit in 15 ml Wasser hinzugefügt, bei 0° eine Stunde weiter gerührt, und unter stetigem Rühren zu einer alkalischen Natriumdisulfidlösung (13 g kristallines Natriumsulfid, 15 ml Wasser 1,73 g Schwefelpulver) gegeben. Es wurde nachher mit einer Lösung von 2,11 g Natriumhydroxyd in 100 ml Wasser und zuletzt mit 50 g zerstoßenem Eis versetzt. Das Gemisch wurde drei Stunden — bis die Stickstoffentwicklung aufhörte — bei Zimmertemperatur weiter gerührt und das Reaktionsprodukt

* Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

durch Ansäuern mit Salzsäure ausgefällt und abgesaugt. Das Rohprodukt wurde nach Waschen mit Wasser in verdünnter Natriumhydrocarbonatlösung unter Erwärmen gelöst, mit Tierkohle geklärt und mit konz. Salzsäure wieder ausgefällt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das auf diese Weise gewonnene nasse Produkt wurde in 50 ml Eisessig suspendiert und nach Hinfügen von 2 g Zinkpulver drei Stunden rückfließend gekocht. Nach dem Abkühlen wurde abgeschleudert und der Niederschlag mit einer Lösung von 10 g Natriumhydroxyd in 50 ml Wasser 15 Minuten gekocht. Das Präzipitat wurde abgesaugt und die alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert. Das kristalline Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 4,6 g. Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmp.: 184—185° (rasch erhitzt).

$C_{10}H_{10}O_4S$ (214,23). Ber.: C 50,45; H 4,70. Gef.: C 50,75; H 4,63%.

5. 4,4', 5,5'-Tetramethoxy-diphenyldisulfid-2,2'-dicarbonsäure (XIIa). Einer Lösung von 4,3 g (0,02 M) 4,5-Dimethoxy-thiosalicylsäure (XIa) in 25 ml Alkohol wurde eine gesättigte alkalische Jodlösung hinzugefügt, bis sich die Lösung eben braun färbte. Nach kurzem Stehen wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefällt, die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert und mit wenig 50%igen Alkohol gewaschen, schließlich bei 105° getrocknet. Ausbeute 3,95 g. Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmp.: 248—250°.

$C_{18}H_{18}O_8S_2$ (426,44). Ber.: C 50,70; H 4,27. Gef.: C 51,05; H 4,63%.

6. 4,4', 5,5'-Tetramethoxy-diphenyldisulfid-2,2'-dicarbonsäurechlorid (XIIIa). 8,52 g (0,02 M) 4,4', 5,5'-Tetramethoxy-diphenyldisulfid-2,2'-dicarbonsäure (XIIa) wurden am Wasserbad in einer Lösung von 4 g (0,04 M) Kaliumhydrogencarbonat in 30 ml Wasser gelöst, bis zur Trockne eingedampft und bei 105° getrocknet. Das trockne, fein pulverisierte Kaliumsalz wurde in 50 ml Benzol suspendiert, nach und nach mit 10 g Thionylchlorid versetzt, und in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben 30 Minuten gekocht. Das Lösungsmittel und das Thionylchlorid wurde im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Der beim Abkühlen erstarrende Destillationsrückstand wurde mit 15—20 ml Petroläther gewaschen. Gelbe Nadeln aus Benzol (Tierkohle). Schmp.: 147—148°. Ausbeute: 7,2 g.

$C_{18}H_{16}O_6S_2Cl_2$ (463,35). Ber.: S 13,83. Gef.: S 13,72%.

4. 4,4', 5,5'-Tetramethoxy-diphenyldisulfid-2,2'-dicarbonsäureamid (XIVa). 6,95 g (0,015 M) 4,4', 5,5'-Tetramethoxy-diphenyl-disulfid-2,2'-dicarbonsäurechlorid (XIIIa) wurden in 60 ml Benzol gelöst und mit trockenem Ammoniak gesättigt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein kristalliner Rückstand zurück, der mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Ausbeute: 5,2 g. Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmp.: 221—223°.

$C_{18}H_{20}O_6N_2S_2$ (424,28) Ber.: N 6,60. Gef.: N 6,90%.

8. 4,5-Dimethoxy-thiosalicylsäureamid (XVa). 4,24 g (0,01 M) 4,4',5,5'-Tetramethoxy-diphenyl-disulfid-2,2'-dicarbonsäureamid (XIVa) wurden in 20 ml Eisessig aufgeschlämmt und nach Zugabe von 1 g Zinkpulver eine Stunde in einem mit Rückflußkühler versehenem Kolben am Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde in 100 ml 50%igen Salzsäure gegossen und das kristallinisch ausgefallte Produkt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 2,55 g. Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmp.: 169—170° (schnell erhitzt).

$C_9H_{11}O_3NS$ (213,24). Ber.: N 6,57. Gef.: N 6,40%.

9. S-Benzoyl-4,5-Dimethoxy-thiosalicylsäureamid (XVIIa). 2,13 g (0,01 M) 4,5-Dimethoxy-thiosalicylsäureamid (XVa) wurden in 8 ml absolutem Pyridin gelöst und nach und nach mit 1,4 g (0,01 M) Benzoylchlorid versetzt. Das Gemisch wurde nach 30 Minuten unter Rühren in etwas zerstoßenes Eis enthaltenden verdünnte Schwefelsäure gegossen. Das kristallinisch ausscheidende Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmp.: 179—180°. Ausbeute: 2,3 g.

$C_{16}H_{15}O_4NS$ (317,18). Ber.: N 4,42. Gef.: N 4,26%.

10. 2-Phenyl-4-oxo-6,7-dimethoxy-benzo-[e]-1:3-thiazin. (IXa). Zwei Drittel des Lösungsmittels wurden aus einer Lösung von 1,59 g (0,005 M) S-(Benzoyl)-4,5-dimethoxy-thiosalicylsäureamid (XVIIa) in 20 ml absolutem Xylol unter langsamen Einleiten von trockenem Salzsäuregas am Paraffinbade abdestilliert und dann nach Abstellen des Salzsäuregasstromes der Rest des Lösungsmittels im Vakuum abdestilliert. Der Destillationsrückstand wurde in Benzol gelöst, mit n-Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand lieferte durch Kristallisation aus Alkohol hellgelbe, filzartige Nadeln. Schmp.: 189—190°. Die Verbindung gab mit der durch Oxydation gewonnene Substanz keine Schmelzpunktdepression. Ausbeute: 0,8 g.

$C_{16}H_{13}O_3NS$ (299,32). Ber.: N 4,68. Gef.: N 4,92%.

11. *S-Veratroyl-4,5-Dimethoxy-thiosalicyl-säureamid (XVIIb)*. 1,07 g (0,005 M) 4,5-Dimethoxy-thiosalicylsäure-amid (XVa) wurden in 4 ml absolutem Pyridin gelöst und mit einer Lösung von 1 g (0,005 M) Veratroylchlorid in 2 ml absolutem Pyridin nach und nach versetzt. Im weiteren wurde gemäß Versuch 9 vorgegangen. Farblose, radiale Nadeln aus Alkohol. Schmp.: 178—179°. Ausbeute: 1,3 g.

$C_{18}H_{19}O_6NS$ (377,39). Ber.: N 3,71. Gef.: N 3,64%.

12. *2-(3',4'-Dimethoxyphenyl)-4-Oxo-6,7-dimethoxy-benzo-[c]-1:3-thiazin (IXb)*. 0,95 g (0,0025 M) *S*-(Veratroyl)-4,5-Dimethoxy-thiosalicylsäureamid (XVIIb) wurden unter Erwärmen in 25 ml absolutem Xylol gelöst, im weiteren wurde gemäß Versuch 10 vorgegangen. Gelbe, radiale Nadeln aus Alkohol. Schmp.: 217—218°. Die Verbindung gab mit der durch Oxydation gewonnenen Substanz keine Schmelzpunktdepression. Ausbeute: 0,4 g.

$C_{18}H_{17}O_7NS$ (359,38). Ber.: N 3,89. Gef.: N 3,65%.

13. *3,4-Diäthoxy-benzaldehyd (XIX)*. Eine Lösung von 41,5 g (0,25 M) *o*-Diäthoxybenzol (XVIII), 45 g (0,33 M) *N*-Formyl-methylanilin in 51 g (0,33 M) Phosphoroxychlorid wurde am Wasserbade in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben 90 Minuten erwärmt. Das noch warme Reaktionsgemisch wurde in 50 ml Wasser gegossen und mit 200 ml Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und mit einer Lösung von 40 g Natriumhydrogensulfid in 120 ml Wasser in der Schüttelmaschine drei Stunden geschüttelt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit festem Natriumcarbonat warm versetzt und der in Freiheit gesetzte Aldehyd mit Äther extrahiert. Die ätherische Schicht wurde mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert. K_{p_8} : 139—140°, farbloses Öl. Ausbeute: 26,6 g (52%).

$n_{21,5}^{20} = 1,557$, $d_{21,5}^{20} = 1,101$. Ber.: R_M 56,43. Gef.: R_M 56,80.

$C_{11}H_{14}O_3$ (194,22). Ber.: C_2H_5O 46,40. Gef.: C_2H_5O 46,05%.

Die Substanz ließ sich mit Kaliumpermanganat zu 3,4-Diäthoxy-benzoesäure oxydieren und gab mit einem authentischen Präparat [10] keine Schmelzpunktdepression. Schmp.: 164—165°.

14. *6-Nitro-3,4-diäthoxy-benzaldehyd (XX)*. 38,8 g (0,2 M) 3,4-Diäthoxy-benzaldehyd (XIX) wurde unter Eiskühlung und Schütteln mit 60,5 g konz. Salpetersäure (Spez. Gew. 1,42) versetzt. Das erstarrte Reaktionsgemisch wurde nach Verdünnen mit Wasser abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmp.: 95—96°. Ausbeute: 43 g.

$C_{11}H_{13}O_5N$ (239,21). Ber.: N 5,86. Gef.: N 6,10%.

15. *6-Nitro-3,4-diäthoxy-benzoesäure (XXI)* Eine Mischung aus 23,9 g (0,1 M) 6-Nitro-3,4-diäthoxy-benzaldehyd (XX) und eine Lösung von 12 g Natriumhydroxyd in 200 ml Wasser wurde unter Rühren am Wasserbade erwärmt und nach und nach mit einer Lösung von 80 g Kaliumpermanganat in 600 ml Wasser versetzt. Das Erwärmen und Rühren wurde bis zur Entfärbung des Permanganats fortgesetzt. Die von dem Manganschlamm heiß abfiltrierte Lösung wurde mit konz. Salzsäure angesäuert. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 12,1 g, Filzartige, farblose Nadeln aus Benzol. Schmp.: 142—143°. Mit einem authentischen Präparat [9] keine Schmelzpunkt-erniedrigung.

$C_{11}H_{13}O_6N$ (255,21). Ber.: N 5,49. Gef.: N 5,77%.

16. *6-Amino-3,4-diäthoxy-benzoesäure (Xb)*. 11,95 g (0,05 M) 6-Nitro-3,4-diäthoxy-benzoesäure (XXI) wurden in 250 ml Alkohol gelöst und nach Zugabe von 0,05 g Palladium-Tierkohle katalytisch bei 50° und Atmosphärendruck hydriert. Die filtrierte Lösung lieferte beim Eindampfen 10,1 g Rohprodukt. Farblose Prismen aus Alkohol. Schmp.: 135—136° (unter Zersetzung). Die alkoholische Lösung fluoresziert mit bläulichem Licht.

$C_{11}H_{15}O_4N$ (225,23). Ber.: N 6,22. Gef.: N 6,36%.

17. *4,5-Diäthoxy-thiosalicylsäure (XIb)*. Aus 9 g (0,04 M) 6-Amino-3,4-diäthoxy-benzoesäure (Xb). Auf der, in Versuch 4 angegebenen Weise wurden 4 g 4,5-Diäthoxy-thiosalicylsäure erhalten. Farblose, radiale Nadeln aus Alkohol. Schmp.: 202—203° (Rasch erhitzt).

$C_{11}H_{14}O_4S$ (242,28). Ber.: S 13,20. Gef.: S 13,05%.

18. 4,4', 5,5'-Tetraäthoxy-diphenyldisulfid-2,2'-dicarbonsäure (**XIb**). Aus 3,63 g (0,01 M) 4,5-Diäthoxy-thio-salicylsäure (**Xb**), in der in Versuch 5 angegebenen Weise, wurden 3,1 (Disulfid erhalten. Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmp.: 239—240°.

$C_{22}H_{26}O_8S_2$ (462,55). Ber.: S 13,88. Gef.: S 13,95%.

19. 4,4', 5,5'-Tetraäthoxydiphenyldisulfid-2,2'-dicarbonsäurechlorid (**XIIb**). Aus 9,25 g (0,02 M) 4,4', 5,5'-Tetraäthoxy-diphenyldisulfid-2,2'-dicarbonsäure (**XIb**) wurden in der im Versuch 6 angegebenen Weise 7,4 g Säurechlorid erhalten. Hellgelbe Nadeln aus Benzol-Petroläther. Schmp.: 106—109°. $C_{22}H_{24}O_6S_2Cl_2$ (519,45). Ber.: S 12,35. Gef.: S 12,59%.

20. 4,4', 5,5'-Tetraäthoxy-diphenyldisulfid-2,2'-dicarbonsäureamid (**XIVb**). Aus 5,19 g (0,01 M) 4,4', 5,5'-Tetraäthoxydiphenyldisulfid-2,2'-dicarbonsäurechlorid (**XIIb**) wurden (analog dem Versuch 74 g Säureamid erhalten. Farblose Nadeln aus Benzol. Schmp.: 219—220°.

$C_{22}H_{28}O_6N_2S_2$ (480,56). Ber.: N 5,83. Gef.: N 5,62%.

21. 4,5-Diäthoxy-thiosalicylsäureamid (**XVb**). Aus 3,61 g (0,0075 M) 4,4',5,5'-Tetraäthoxy-diphenyldisulfid-2,2'-dicarbonsäureamid (**XIVb**) wurde in der, bei Versuch 8 angegebenen Weise 2,5 g 4,5-Diäthoxy-thiosalicylsäureamid erhalten. Farblose Plättchen aus Alkohol. Schmp.: 160—161°. $C_{11}H_{15}O_3NS$ (241,29). Ber.: N 5,81. Gef.: N 5,72%.

22. S-(Benzoyl)-4,5-Diäthoxy-thiosalicylsäureamid (**XVIIc**). Aus 2,41 g (0,01 M) 4,5-Diäthoxy-thiosalicylsäure-amid (**XVb**) und 1,4 g (0,01 M) Benzoylchlorid wurden ähnlich, wie in Versuch 9, 2,14 g S-Benzoylverbindung erhalten. Farblose, radiale Nadeln aus Alkohol. Schmp.: 179—180°.

$C_{18}H_{19}O_4NS$ (345,40). Ber.: N 4,55. f.: N 4,43%. Ge

23. 2-Phenyl-4-oxo-6,7-diäthoxy-benzo-[e]-1:3-thiazin (**IXc**). Aus 1,73 g (0,005 M) S-(Benzoyl)-4,5-diäthoxy-thiosalicylsäureamid (**XVIIc**) wurde in der bei Versuch 10 angegebenen Weise 0,9 g 2-Phenyl-4-oxo-6,7-diäthoxy-benzo-[e]-1:3-thiazin erhalten. Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmp.: 154—155°. Mit der durch Oxydation erhaltenen Substanz trat keine Schmelzpunktdepression ein.

$C_{18}H_{17}O_3NS$ (327,38). Ber.: N 4,28. Gef.: N 4,01%.

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser haben früher Dialkoxy-benzo-[e]-1:3-thiazin-Derivate dargestellt. Zwecks Ermittlung der Lage der Alkoxygruppen wurde einerseits die Benzthiazinbasen zu 4-Oxo-Derivaten oxydiert, andererseits durch eindeutige Synthese aufgebaut. Zu letzterem Zweck wurden die 6,7-Dialkoxyderivate vom 6-Nitroveratrumaldehyd ausgehend — dessen Struktur von PSCHORR und SUMULEANU eindeutig bewiesen wurde — aufgebaut. Der Aldehyd wurde zuerst in S-(Aroyl)-thiosalicylamide umgewandelt, und nachher nach BÖHME und SCHMIDT zu 4-Oxo-Benthiazinbasen cyclisiert. Diese Verbindungen erwiesen sich als identisch mit den durch Oxydation der Benzthiazinbasen gewonnenen Produkten. Die Identität der, durch eindeutige Synthese und Oxydation gewonnenen Verbindungen schließt die Stellung 5 der fraglichen Alkoxygruppe aus.

LITERATUR

1. E. VINKLER, J. SZABÓ: Vegyipari Kutató Intézetek Közleményei **4**, 272 (1954).
2. E. VINKLER, J. SZABÓ: Acta Chim. Hung. **6**, 323, (1955).
3. E. VINKLER, J. SZABÓ: Acta Chim. Hung. **12**, 99 (1957).
4. H. BÖHME, W. SCHMIDT: Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges., **286/58**, 437 (1953).
5. R. PSCHORR, C. SUMULEANU: Ber., **32**, 3405 (1899).
6. C. A. FETSCHER, M. T. BOGERT: C., II. 94 (1939).
7. Vgl. Org. Synth. II. Coll. Vol. 580 p. (New York) 1943.
8. Vgl. Org. Synth. III. Coll. Vol. 98 p. (New York) 1955.
9. O. L. GALMARINI: Chem. Abst., **1952**, 3512 i.
10. L. GATTERMANN: Ann. d. Chem., **357**, 368 (1907).

PREPARATION OF ARYL-BENZO-(e)-1:3-THIAZINE DERIVATIVES, III.

Verification of the Position of the Alkoxy Groups in Aryl-benzo-(e)-1:3-thiazine Derivatives by Synthesis

J. SZABÓ and E. VINKLER

(Institute of Pharmaceutical Chemistry, Medical University, Szeged)

Received January 3, 1958

Summary

Several dialkoxy-benzo-(e)-1:3-thiazine derivatives were prepared by the authors earlier. In order to verify the position of alkoxy groups, benz-thiazine bases were oxidized to 4-oxo-derivatives on one hand, whilst, on the other hand, they were synthesized in an unambiguous manner. For the latter purpose, 6,7-dialkoxy derivatives obtained from 6-nitro-veratric aldehyde, the structure of which was proved by PSCHORR and SUMULEANU, were converted into S-aryl-thiosalicylic amide derivatives and, these latter were subsequently cyclized to 4-oxo-benz thiazine derivatives, according to БОНМЕ and SCHMIDT. The compounds prepared in this way proved to be identical to the oxidation products of benz thiazine bases. The unequivocal identity of the products obtained by unambiguous synthesis and by oxidation excludes the possibility of the 5-position of the alkoxy group in question.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ АРИЛ-БЕНЗО-(Е)-1:3-ТИАЗИНА, III.

Доказательство синтезом положения алкоксильной группы производных арил-бензо-(е)-1:3-тиазина

Я. САБО и Э. ВИНКЛЕР

(Институт фармацевтической химии Медицинского университета, г. Сегед)

Поступило 3 января 1958 г.

Резюме

Авторы ранее получили производные диалкокси-бензо-(е)-1:3-тиазина. Для доказательства положения алкоксильной группы провели с одной стороны окисление бензтиазиновых оснований в 4-оксо-производные, а с другой стороны построили их наглядным синтезом. В целях последнего — исходя из 6-нитро-вератрового альдегида, строение которого доказано Пшором и Самулеану — 6,7-диалкоксильные производные превратили в производные амида S-арил-тиосалициловой кислоты, а затем по Боме и Шмидту провели замыкание кольца, в результате чего получили производные 4-оксо-бензтиазина. Эти соединения оказались идентичными продуктам, полученным в результате окисления бензотиазиновых оснований. Идентичность продуктов, полученных путем наглядного синтеза и окисления, исключает возможность положения 5. данной алкоксильной группы.

János SZABÓ, Szeged, Révai u. 6b. II.

Elemér VINKLER, Szeged, Révai u. 6b. I.



BEITRÄGE ZUR STRUKTURFRAGE DES TRIBROM-PHENOLBROMS

E. SCHULEK und K. BURGER

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der L. Eötvös Universität,
Budapest)

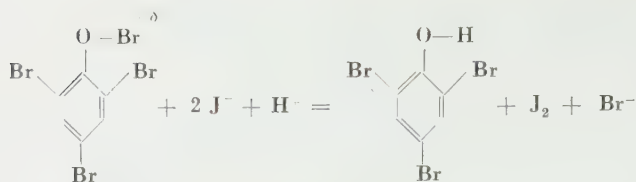
Eingegangen am 11. Februar 1958

Im Laufe unserer früheren Versuche [1] entwickelten wir für die Bestimmung des Phenols ein unmittelbares, auch in Gegenwart von reduzierenden Substanzen gut durchführbares Verfahren. Prinzipiell beruht diese Methode darauf, daß das Phenol bei einer Behandlung mit überschüssigem Brom quantitativ zu Tribromphenolbrom umgewandelt wird. Der Bromüberschuß wird sodann durch Phenol gebunden. Da das Tribromphenolbrom unter den angewandten Versuchsbedingungen durch den Phenolüberschuß nicht reduziert wird, so kann das Tribromphenolbrom infolge der $+\delta$ Ladung seines locker gebundenen vierten Bromatoms nach Reduktion mittels KJ jodometrisch gemessen werden.

Nach Entwicklung dieses neuen analytischen Verfahrens beabsichtigten wir die in der Literatur umstrittenen Strukturfragen des Tribromphenolbrommoleküls aufzuklären. Nach Angaben der Literatur schreiben einige Autoren [2–7, 18] dieser Verbindung eine chinoidale Struktur zu, während andere Forscher der Ansicht sind [8–10], daß das Tribromphenolbrom ein aromatisches Phenol sei, bei welchem das Wasserstoffatom des phenolischen Hydroxyls durch ein Bromatom ersetzt wird. Im Falle einer chinoidalen Struktur wäre für die Oxydationsfähigkeit der Verbindung das Chinon, bei der Phenolbromstruktur dagegen das dem Sauerstoff angeknüpfte Bromatom verantwortlich.

Unserer Meinung gemäß kann die Struktur des Tribromphenolbroms auf Grund der Literaturangaben noch keineswegs als vollkommen geklärt angesehen werden. Infolgedessen setzten wir uns zum Ziel, den Strukturbeweis des Tribromphenolbroms zu erbringen.

Bei unseren vorliegenden Untersuchungen wurde als Arbeitshypothese die von BENEDIKT [8] vorgeschlagene Phenolbromstruktur angenommen. Im Sinne dieser Annahme wird das Jodidion durch das, an das phenolische Sauerstoffatom gebundene und eine $+\delta$ -Ladung besitzende Bromatom nach folgender Gleichung oxydiert:



Zuerst beabsichtigten wir die Existenz des Bromatoms mit einer $+\delta$ -Ladung zu prüfen. Das zu diesem Zweck benötigte Tribromphenolbrom von analytischer Reinheit wurde nach der, gewissermaßen modifizierten Vorschrift von BENEDIKT [8, 3] wie folgt hergestellt.

Zu einer wässrigen Lösung von 500—600 ml mit ungefähr 0,25 g Phenolgehalt wurde so viel Bromwasser gegeben, bis sich das Reaktionsgemisch rötlichbraun färbte. Nach einer Bromierungszeit von etwa 30 Minuten wurde der Niederschlag abfiltriert, mit destilliertem Wasser ausgewaschen und durch einen Luftstrom getrocknet, sodann auf dem Filter mit einigen Millilitern heißen Chloroforms aufgelöst und die noch heiße Chloroformlösung auf einen mit wasserfreiem Natriumsulfat gefüllten Filter gegossen, um Wasserspuren zu entfernen. Das Tribromphenolbrom schied sich aus dem gekühlten Chloroform in Form von hellen, zitronengelben, durchscheinenden sechseckigen Kristallblättern aus, die auf einem Filter gesammelt mit Durchsaugung von Luft getrocknet wurden.

Die physikalischen Eigenschaften der erhaltenen Substanz stimmten mit den, in der Literatur für Tribromphenolbrom angegebenen Daten vollkommen überein.

(In Wasser, in verdünnten Säuren sowie Alkalien ist das Tribromphenolbrom praktisch unlöslich, dagegen ohne Zersetzung löslich in Chloroform, Kohlenstoffdisulfid und in kaltem Aceton. Unlöslich in Äthylalkohol. Beim Kochen mit Äthylalkohol zersetzt es sich unter Bildung von elementarem Brom und Tribromphenol, letzteres scheidet sich bei der Verdünnung der Lösung mit Wasser aus. Eine ähnliche Zersetzung findet auch beim Kochen einer acetonischen Lösung statt. Schmp. 119—121° C, es zersetzt sich unter Entwicklung von Bromdämpfen schon bei 122—123°.)

Die erhaltene Substanz wurde bei unseren weiteren Untersuchungen als Grundstoff angewandt.

Zur Identifizierung des $+\delta$ -geladenen Bromatoms im Tribromphenolbrommolekül haben wir folgende Reaktionen durchgeführt.

1. Reduktion durch Jodid

Die Lösung von, mit analytischer Genauigkeit eingewogenen 0,04 g Tribromphenolbrom in 30—50 ml Chloroform wurde mit 20—30 ml einer, durch 5 ml 20%iger Salzsäure angesäuerten 1%igen Kaliumjodidlösung vermengt und geschüttelt, sodann nach einer Wartezeit von 15—20 Minuten die Menge

des ausgeschiedenen Jods durch Titration mit 0,01n Natriumthiosulfatlösung ermittelt. Es wurde gefunden, daß je zwei Äquivalente Jod durch je ein Molekül Tribromphenolbrom befreit werden. Des weiteren wurde die wäßrige und die Chloroformphase getrennt und einer analytischen Untersuchung unterworfen. Die Chloroformphase enthielt Tribromphenol, welches nach Abdestillieren der Hauptmenge des Chloroforms als weiße Nadeln vom Schmp. 96° auskristallisierte. In der wässrigen Phase waren neben Jodidionen auch Bromidionen in einer, dem eingewogenen Phenol äquivalenten Menge gegenwärtig. (Bei der Analyse der wässrigen Phase wurde das Jodid durch Kochen mit Nitrit aus der Lösung entfernt, dann der Nitritüberschuß mit Harnstoff zersetzt, und der Gehalt an Bromid mit der Bromcyanmethode nach SCHULEK bestimmt).

2. Hydrolyse durch Alkalien

a) Eine aus ungefähr 0,40 g pulverisiertem Tribromphenolbrom mit 30—50 ml Wasser bereitete Suspension wurde mit etwa 20 ml 0,1n Natronlauge versetzt und 30—40 Minuten lang gekocht. Während des Kochens klärte sich das Reaktionsgemisch und nahm eine gelbliche Farbe an. Nach Abkühlen wurde die Hälfte der Lösung in salzsauren Medium mit Kaliumjodid behandelt, die andere Hälfte dagegen mit Salzsäure angesäuert. Die Lösung verliert ihre Oxydationsfähigkeit vollkommen. Aus der angesäuerten Lösung fiel kein Tribromphenolniederschlag aus.

b) Es wurde versucht, das $+\delta$ -geladene Brom des Tribromphenolbroms kalt abzuspalten. Eine Substanzmenge von ungefähr 0,04 g wurde mit 10 ml 20%iger Natronlauge stark geschüttelt, dann *sofort* durch Filterpapier abfiltriert. Die Hälfte des Filtrates wurde mit 2 ml 5%iger Phenollösung mehrmals geschüttelt, sodann zu diesem Anteil, sowie zur unbehandelten anderen Hälfte je ungefähr 0,5 g Kaliumjodid gegeben und mit je 10 ml 20%iger Salzsäure angesäuert. Während aus letzterer Lösung sich Jod ausschied, zeigte sich in der mit Phenol versetzten Probe kein freies Jod.

3. Hydrolyse durch eine cyanhaltige Lauge

Es wurde wie unter 2a verfahren, jedoch mit dem Unterschied, daß ungefähr 0,5 g Kaliumcyanid der Hydrolyslauge zugesetzt wurde. Beim Kochen vergilbte das Reaktionsgemisch nicht, verlor jedoch seine Oxydationsfähigkeit. Auf Einwirkung der Ansäuerung mit Salzsäure schied sich aus der gekühlten Lösung Tribromphenol als weißer, flockiger Niederschlag aus, der mit Chloroform ausgeschüttelt wurde. Die nach Abdestillieren des Chloroforms zurückbleibende Substanz wurde aus Äthylalkohol umkristallisiert und auf Grund ihres Schmelzpunktes identifiziert.

4. Reaktion des Tribromphenols mit einer alkalischen Hypobromitlösung

Ungefähr 0,03 g Tribromphenol von analytischer Reinheit wurden mit einer alkalischen Hypobromitlösung gekocht, deren Bromgehalt annähernd äquivalent dem eingewogenen Tribromphenol war. Das Reaktionsgemisch färbte sich während des Kochens gelb. Beim Ansäuern der abgekühlten Lösung mit Salzsäure schied sich kein Tribromphenol aus. Kaliumjodid wurde in saurem Medium nicht oxydiert, das Reaktionsgemisch benahm sich ebenso, wie bei der alkalischen Hydrolyse des Tribromphenolbroms.

5. Quantitative Auswertung der Reaktionen 2 und 3

Im Verlaufe unserer weiteren Untersuchungen wurde versucht, die alkalische bzw. alkalisch-cyanidische Hydrolyse des Tribromphenolbroms durch quantitative Messungen zu verfolgen. Infolge der schlechten Löslichkeit des Tribromphenolbroms mußte man von der mit analytischer Genauigkeit eingewogenen Substanz eine feine Suspension bereiten, die imstande ist mit den Reagenzien in Reaktion zu treten. Zu diesem Zweck wurde ein nicht mehr als 0,02 g wiegender Teil vom Tribromphenolbrom *in der Kälte* in 2—3 ml Aceton gelöst, die Lösung mit 50—60 ml Wasser verdünnt, sodann auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis kein Acetongeruch mehr wahrnehmbar war. Durch dieses Verfahren erhielt man Tribromphenolbrom in Form eines äußerst feinen Pulvers (Behandlung mit kaltem Aceton führte zu keiner Zersetzung).

Das Reaktionsgemisch wurde im weiteren verschieden behandelt (Kochen verschieden lang mit Alkalien bzw. alkalischen Cyanidlösungen usw.). Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde die Menge des vom Tribromphenolbrom abgespaltenen Bromids nach der Bromcyanmethode von SCHULEK [11] bestimmt.

Die Menge des während des Kochens mit Alkalien abgespaltenen Broms variierte vom Überschuß an Alkali bzw. von der Dauer des Kochens abhängig. Beim Kochen mit einer cyanidhaltigen Alkalilauge wurde je ein Atom Brom vom Molekül des Tribromphenolbroms abgespalten, wenn die Kochdauer zwischen 15—40 Minuten betrug (unsere Messungen waren zu ungefähr 5—10% reproduzierbar!)

6. Abspaltung des $+\delta$ -geladenen Broms durch Cyanid

Es wurde im Laufe unserer Experimente versucht, das $+\delta$ -geladene Bromatom des Tribromphenolbroms durch Cyanid abzuspalten. Zu diesem Zweck wurde die Tribromphenolbromsuspension im SCHULEKschen Mikrodestillierapparat [12] in einem 0,01n salzsauren Medium mit einer Cyanwasserstofflösung (d. h. mit einer in Gegenwart von Methylorange als Indikator

neutralisierten Kaliumcyanidlösung) gekocht. Die Menge des Bromcyans wurde im Destillat — nach Identifizieren auf Grund des Geruches — jodometrisch ermittelt. Es destillierte auch Tribromphenol in kleinerer Menge über, während der überwiegende Teil des Tribromphenols mit dem unzersetzten Tribromphenolbrom im Kolben des Destillierapparates zurückblieb. Um das Tribromphenol zu identifizieren, wurde das im Kolben zurückgebliebene Reaktionsgemisch alkalisch gemacht, und das aufgelöste Tribromphenol vom Tribromphenolbrom durch Filtrieren abgetrennt. Das Filtrat wurde nach Ansäuern mit Chloroform geschüttelt, sodann das aus dem Chloroform auskristallisierte Tribromphenol auf Grund seines Schmelzpunktes identifiziert.

7. Reaktion des Tribromphenolbroms mit Wasserstoffperoxyd

Eine, mit einigen Millilitern 2n Natronlauge aus ungefähr 0,05—0,10 g fein pulverisiertem Tribromphenolbrom bereitete Suspension wurde mit einigen Tropfen einer 30%igen Wasserstoffperoxydlösung versetzt und 10—15 Minuten lang stark geschüttelt, bis sich die Lösung vollkommen klärte. Es konnte in der alkalischen Lösung kein Tribromphenol nachgewiesen werden. Wir nahmen an, daß das Tribromphenol durch das überschüssige Wasserstoffperoxyd oxydiert wurde. Deshalb wählten wir in unseren weiteren Versuchen ein solches Verhältnis für Tribromphenolbrom und Wasserstoffperoxyd, daß sich das erstere im Überschuß befand. In diesem Fall wurde die Suspension während der Reaktion nicht vollkommen gelöst. Der Tribromphenolbromüberschuß wurde durch Filtrieren von der Lösung getrennt. Beim Ansäuern des Filtrates schied sich Tribromphenol als flockiger weißer Niederschlag aus, der nach Extraktion mit Chloroform und entsprechendem Umkristallisieren auf bekannte Weise durch seinen Schmelzpunkt identifiziert wurde.

Auf Grund der angeführten Reaktionen wurde unsere Meinung eindeutig bewiesen, daß *ein +o-geladenes Bromatom für die Oxydationsfähigkeit des Tribromphenolbroms verantwortlich ist.*

Dieses Bromatom kann als Hypobromit abgespalten werden. Das Hypobromit oxydiert jedoch in alkalischem Medium das Tribromphenol weiter zu einem gelb gefärbten Produkt (Dibromchinon). Führt man die Abspaltung des +o-geladenen Bromatoms kalt und schnell durch, so ist das entstandene Hypobromit qualitativ nachweisbar (es oxydiert das Jodidion und kann mit Phenol gebunden werden). Die Reaktion ist aber keineswegs quantitativ, und auch das Tribromphenol wird durch Hypobromit oxydiert.

In Gegenwart von Cyanid reagiert bei der alkalischen Hydrolyse das primär entstehende Hypobromit sofort mit dem Cyanid, wobei sich Bromcyan bildet. In alkalischem Medium hydrolysiert das Bromcyan äußerst schnell zu Bromid- und Cyanationen. Deshalb kann es das, während der Hydrolyse

entstehende Tribromphenol nicht oxydieren. Letzteres ist in der alkalischen Lösung nachweisbar.

Das $+\delta$ -geladene Bromatom reagiert bereits mit alkalischem Wasserstoffperoxyd (und teils auch mit Cyanid), unter Entwicklung von Bromidionen und Tribromphenol.

Unsere vorangehend angeführten Untersuchungen sprechen für die Wahrscheinlichkeit der BENEDIKTSchen Formel, indem sie die bevorzugte Stellung und die $+\delta$ -Ladung des einen Bromatoms im Tribromphenolbrommolekül beweisen.

Unsere weiteren Versuche bezweckten den Beweis des auf Grund der BENEDIKTSchen Struktur angenommenen aromatischen Charakters des Tribromphenolbroms bzw. den Ausschluß der Möglichkeit der chinoidalen Struktur.

Zu diesem Zweck standen uns zwei verschiedene Wege zur Verfügung. Die erste Methode bestand aus einer vergleichenden Untersuchung des ultravioletten Absorptionsspektrums der Verbindung mit den unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Spektren entsprechend ausgewählter, strukturell verwandter Verbindungen, während bei dem zweiten Verfahren die ähnlicher Weise ermittelten infraroten Spektren zum Vergleich dienten.

Bei solchen Untersuchungen müssen die angewandten Lösungsmittel mit besonderer Sorgfalt ausgewählt werden. Im günstigen Fall kann man jedoch die Untersuchungen in demselben Lösungsmittel durchführen, in welchem die Verbindung hergestellt wurde.

Das Lösungsmittel soll nämlich sowohl aus einem physikalischen (optischen) wie auch aus einem chemischen Gesichtspunkt vollkommen indifferent sein, um Änderungen, besonders bei den labilen Verbindungen, während der Messungen bzw. Untersuchungen vorzubeugen. Es ist bekannt, wie stark Lösungsmittel die Elektronenstruktur einiger Verbindungen beeinflussen können. Labile Präparate müssen daher immer frisch hergestellt und ihre Lösungen sofort zur Untersuchung herangezogen werden.

Selbstverständlich kann der Strukturbeweis nur in dem Falle als eindeutig anerkannt werden, wenn die Ergebnisse der physikalischen Prüfungen mit jenen der chemischen Untersuchungen vollkommen übereinstimmen.

Nachdem sowohl die aromatischen-, wie auch die chinoidale Struktur besitzenden Verbindungen voneinander unterschiedliche, charakteristische ultraviolette Absorptionskurven aufweisen [13—14], schien es zweckmäßig, das Problem durch Ermittlung der ultravioletten Absorptionskurve des Tribromphenolbroms zu lösen. Obwohl schon mehrere diesbezüglichen Versuche in der Literatur beschrieben wurden [5—7], erhielt man keine befriedigenden Resultate, teils wegen der äußerst raschen Zersetzungsmöglichkeit der Tribromphenolbromlösung, teils aber infolge der Anwendung von unvorteilhaft gewählten Vergleichsverbindungen.

Bei unseren Untersuchung bestand der erste Schritt in der Auswahl eines entsprechenden Lösungsmittels, das im ultravioletten Bereich (mindestens von 240 $m\mu$ an) über keine nennenswerte Absorption verfügt und in dem das Tribromphenolbrom bzw. die zum Vergleich herangezogenen aromatischen und chinoidalen Verbindungen ohne Zersetzung löslich sind. Zu diesem Zweck bewährte sich am besten das nach den Vorschriften des Pharm. Hung. V. gereinigte, jedoch keinen Alkohol enthaltende Chloroform.

Die nächste Aufgabe war die Untersuchung der Einwirkung von substituierten Bromatomen auf die ultravioletten Absorptionskurven der aromatischen bzw. chinoidalen Verbindungen. Es wurden daher die ultravioletten

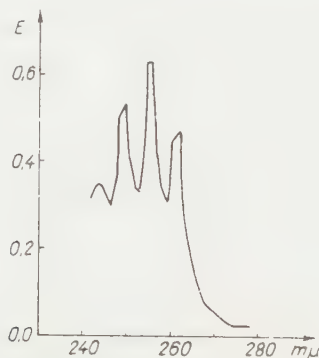


Abb. 1. Benzol (in Chloroform). $\epsilon_{\max.}$: 250 ($2,5 \cdot 10^{-2}$ Mol/Lit.)

Absorptionsspektren folgender Verbindungen ermittelt: Benzol, p-Dibrombenzol, Phenol, 2,4,6-Tribromphenol bzw. p-Benzochinon und 2,3,5,6-Tetrabromchinon (Bromanil) [s. Abb. 1—6].

(Zu diesem Zweck wurden Benzol und Phenol von analytischer Reinheit durch Destillieren, ferner p-Dibromphenol, Tribromphenol und p-Benzochinon von analytischer Reinheit durch Umkristallisieren gereinigt, während 2,3,5,6-Tetrabromchinon nach der Vorschrift von SARRAUW [15] durch Bromierung von Hydrochinon in einem Eisessig-Medium und nachfolgendem Umkristallisieren aus Äthylalkohol hergestellt wurde.)

Bei vorliegenden Messungen wurden die zu untersuchenden Substanzen unmittelbar vor der Ermittlung der Absorptionskurven in frisch gereinigtem Chloroform gelöst. Die Messungen erfolgten mit einem Beckman DU Quartzspektrophotometer. Eine Wasserstofflampe diente als Lichtquelle. Quarzküvetten von 1 cm wurden angewandt.

Aromatische Verbindungen weisen bekanntlich ein charakteristisches Maximum zwischen 240 und 300 $m\mu$ auf. Um dieses Maximum zeigen sich fingerartige Einschnitte. Nach Einführen einer phenolischen Hydroxylgruppe

in den aromatischen Ring verminderte sich die Zahl dieser Einschnitte auf zwei.

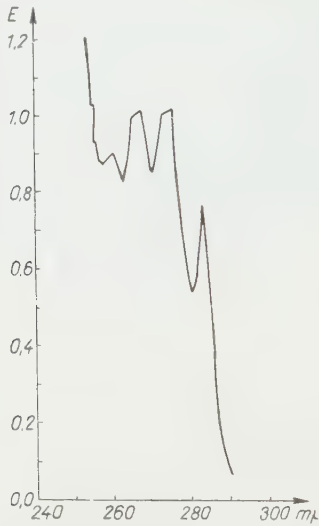


Abb. 2. p-Dibrombenzol. $\epsilon_{\max.}$: 400 ($2,5 \cdot 10^{-3}$ Mol/Lit.)

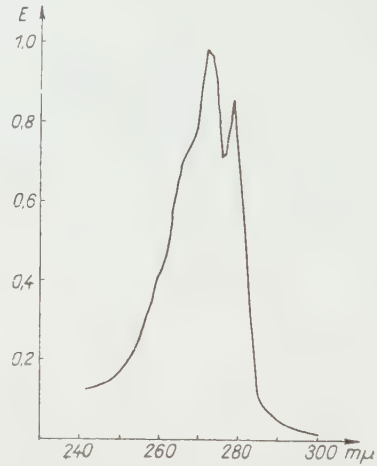


Abb. 3. Phenol (in Chloroform) $\epsilon_{\max.}$: 1300 ($7,7 \cdot 10^{-4}$ Mol/Lit.)

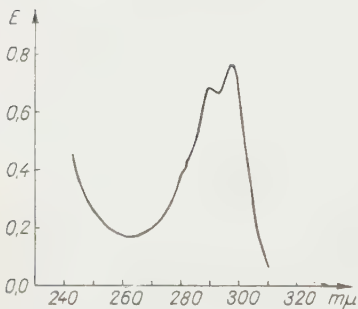


Abb. 4. Tribromphenol (in Chloroform) $\epsilon_{\max.}$: 3100 ($2,5 \cdot 10^{-4}$ Mol/Lit.)

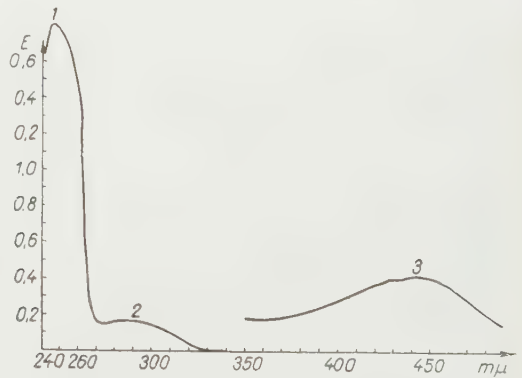


Abb. 5. p-Benzochinon (in Chloroform),
1. $\epsilon_{\max.}$: 24 000 ($4 \cdot 10^{-4}$ Mol/Lit.),
2. $\epsilon_{\max.}$: 420 ($4 \cdot 10^{-4}$ Mol/Lit.), 3. $\epsilon_{\max.}$: 26 ($4 \cdot 10^{-3}$ Mol/Lit.)

Es wurde festgestellt, daß die Einführung von Bromatomen durch Substitution in den aromatischen Ring die ultraviolette Absorptionskurve folgender Weise beeinflusst :

1. Das Absorptionsmaximum wird nach dem langwelligen Bereich verschoben,

2. Der Wert des molaren Extinktionskoeffizienten vergrößert sich beträchtlich.

3. Obwohl die Zahl der um das Absorptionsmaximum erscheinenden Einschnitte unverändert bleibt, wird ihre Tiefe herabgesetzt.

4. Die Steilheit des absteigenden Astes der Kurve nimmt ab.

Die ultraviolette Absorptionskurve der p-Chinone wird durch drei getrennte, unterschiedliche Maxima gekennzeichnet, deren Stellung durch Substitution von Bromatomen im Molekül beeinflusst wird. Die Werte der Extinktionskoeffizienten verändern sich auch durch diese Substitution, ohne aber das Erscheinen der drei Maxima zu unterdrücken.

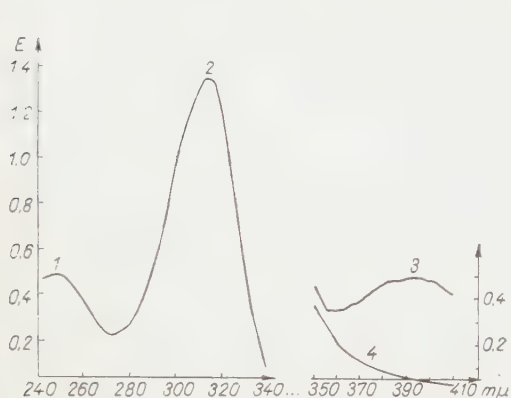


Abb. 6. Tetrabromchinon (in Chloroform)
(Bromanil) ($9,4 \cdot 10^{-4}$ Mol/Lit.)

1. $\epsilon_{\max.}$: 5200, 2. $\epsilon_{\max.}$: 14 000, 3. $\epsilon_{\max.}$: 260,
4. Tribromphenolbrom

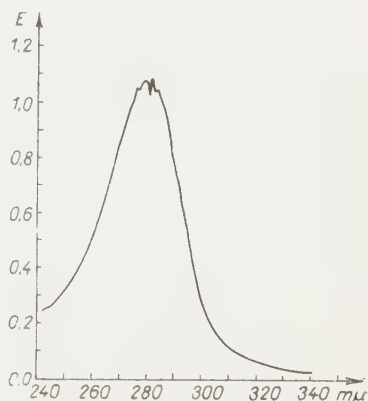


Abb. 7. Tribromphenolbrom
(in Chloroform) $\epsilon_{\max.}$: 12 000
($9 \cdot 10^{-5}$ Mol/Lit.)

Demnach wurde das ultraviolette Absorptionsspektrum einer Lösung von frisch制备tem Tribromphenolbrom in frisch制备tem Chloroform aufgenommen (Abb. 7—8). Das Tribromphenolbrom zeigte bei der Wellenlänge 280 $m\mu$ nur ein einziges Absorptionsmaximum aromatischer Natur. Die Lösung wurde zwei Stunden hindurch im Sonnenlicht stehen gelassen, sodann die Absorptionskurve wieder aufgenommen (Abb. 9). Erstaunlicher Weise zeigten sich wesentliche Differenzen zwischen den Absorptionsspektren der frisch制备ten bzw. der stehen gelassenen Lösung, indem letztere neben dem Maximum bei 280 $m\mu$ noch eine kleinere, die chinoidale Struktur kennzeichnende, Stufe bei 315 $m\mu$ aufwies. Diese Kurve stimmte vollkommen mit dem von ELSTON, PETERS und ROWE [5] aufgenommenen Spektrum überein, auf Grund dessen dem Tribromphenolbrom eine chinoidale Struktur zugeschrieben wurde. Unserer Untersuchungen gemäß entsteht das hier nachgewiesene Chinon offenbar durch die Zersetzung der Substanz. Wurde nämlich ein anderer Anteil der Chloroform-Lösung des Tribromphenolbroms zwei Tage lang in einem vor Sonnenlicht geschützten Ort aufbewahrt, so zeigte die ultraviolette

Absorptionskurve der Lösung (s. Abb. 10) einen für das Tribromphenol charakteristischen Verlauf, neben einem kleinen, das Chinon kennzeichnenden Sprung.

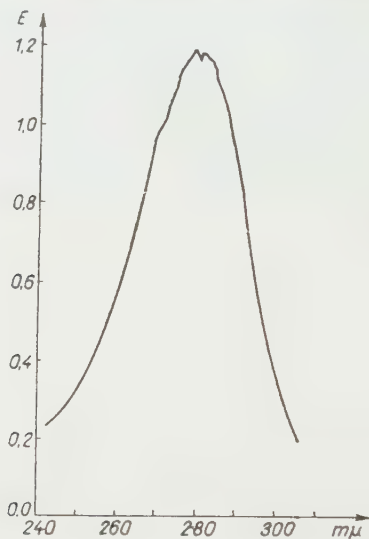


Abb. 8. Tribromphenolbrom (in Chloroform) $\epsilon_{\max.} : 12\,000$ (10^{-4} Mol/Lit.)

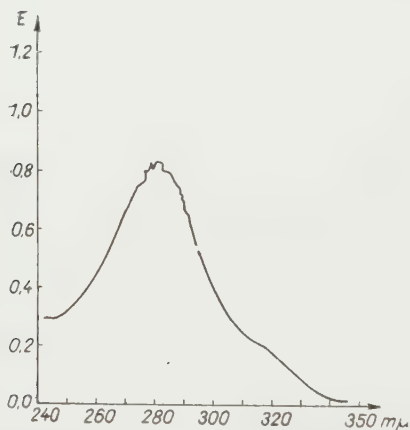


Abb. 9. Tribromphenolbrom (in Chloroform), nach Stehenlassen zwei Stunden hindurch.
 $\epsilon_{\max.} : 9000$ ($9,4 \cdot 10^{-5}$ Mol/Lit.)

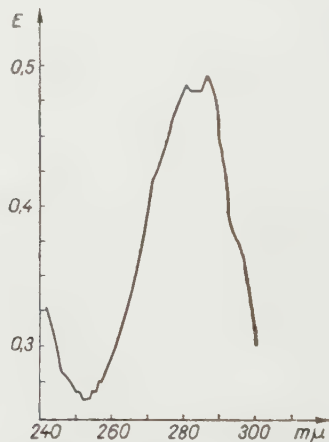
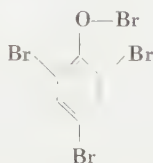


Abb. 10. Tribromphenolbrom (in Chloroform), nach Stehenlassen zwei Tagen hindurch.
 $\epsilon_{\max.} : 3500$ ($1,4 \cdot 10^{-4}$ Mol/Lit.)

Auf Grund unserer, im ultravioletten Bereich durchgeführten Untersuchungen schreiben wir vorläufig dem Tribromphenolbrom nicht eine chinoidale, sondern eine rein aromatische Struktur zu.

Mit Rücksicht auf die Ergebnisse unserer physikalisch-chemischen Untersuchungen, sowie auf die Versuchsdaten von BENEDIKT [8] und LAUER [9],

muß man die zuerst von Benedikt angenommene aromatische Phenolbromstruktur des Tribromphenolbroms als richtig ansehen, dargestellt mit der Formel



Natürlich kann jedoch diese Verbindung als aromatischer Hypobromit, nicht als vollkommen analog mit den anorganischen Hypobromiten angesehen werden.

Die bei dem Bromieren des Resorcins und Brenzkatechins gemachten Erfahrungen sprechen für die Richtigkeit der obenerwähnten Strukturformel. Die wäßrigen Lösungen genannter beiden Verbindungen wurden nämlich mit überschüssigem Bromwasser bromiert, wobei sich kein Niederschlag bildete. Nach Bindung des Bromüberschusses mit Phenol gab man dem Reaktionsgemisch ungefähr 0.5 g Kaliumjodid zu, säuerte mit Salzsäure an und titrierte nach einer Wartezeit von 10—15 Minuten das ausgeschiedene Jod mit einer Natriumthiosulfat-Meßlösung.

Wir fanden bei unseren Versuchen, daß das aus einem Molekül Resorcin durch Bromieren erzeugte Produkt vier Äquivalent Jod freisetzt, obwohl es im Falle des Resorcins keine Möglichkeit für die Chinonbildung gibt (die Reaktion konnte zur analytischen Bestimmung des Resorcins nicht angewendet werden, weil eine starke Nachbläuung den Endpunkt zu 5—10% unsicher machte). Unsere Versuche zum Isolieren des Bromierungsproduktes von Resorcin blieben erfolglos. Wahrscheinlich ist eine, von BENEDIKT als Pentabromresorcin angenommene Verbindung für die Oxydationsfähigkeit verantwortlich.

Im Falle des Brenzkatechins rief das Bromierungsprodukt nur eine geringe Jodausscheidung hervor, obwohl bei Brenzkatechin die Möglichkeit der o-Chinonbildung theoretisch besteht.

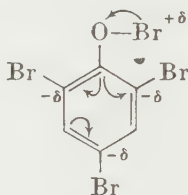
Auf Grund unserer vorliegenden Untersuchungen sind wir der Meinung, daß ein $+\delta$ -geladenes Bromatom im Tribromphenolbrom-Molekül aromatischen Charakters existiert. Im Kenntnis der starken Elektronenaffinität der Halogene taucht jedoch die Frage auf, ob unter den gegebenen Bedingungen die Existenz eines $+\delta$ -geladenen Bromatoms theoretisch möglich sei.

Es ist noch zu bemerken, daß in Gegenwart eines entsprechenden Reaktionspartners eben das ein, die Elektronenaffinität des Broms wesentlich übersteigende Elektronenaffinität besitzendes Chloratom imstande ist ein $+\delta$ -geladenes Chloratom zu bilden, z. B. in den aus Ketimins auf Einwirkung von Hypochlorigesäure gebildeten Chlorketimins [16].

Das Brom, als ein Element weniger negativ als Chlor, soll daher noch leichter ein $+\delta$ -geladenes Bromatom bilden. Dieses $+\delta$ -geladenes Brom kann selbstverständlich nur dann entstehen und existieren, wenn es an einen entsprechenden, nucleophilen Reaktionspartner (wie hier das Tribromphenol-Molekül) gebunden wird.

Bei der Bromsubstitution des Phenols verfügen die ins Phenolmolekül eintretenden drei Bromatome über beträchtlich größere Elektronenaffinitäten als die ersetzten Wasserstoffatome. Infolgedessen ruft die Substitution der elektrophilen Bromatome, durch induktive Einwirkung auf die Kohlenstoffatome 2, 4 und 6 des Ringes, Zentren von äußerst hoher Elektronendichte hervor und übt zu gleicher Zeit eine elektronenanziehende Wirkung auf jenes Bromatom aus, welches den Wasserstoff des phenolischen Hydroxyls ersetzt. Dadurch kann die Existenz des $+\delta$ -geladenen Bromatoms im Tribromphenolbrommolekül erklärt werden.

Mit Rücksichtnahme auf diese Erwägungen kann die Formel des Tribromphenolbroms — bezeichnend auch für die, durch den induktiven Effekt hervorgerufenen Elektronenverschiebungen — folgendermaßen dargestellt werden :



(Bei Darstellung dieser Formel konnte neben der induktiven Wirkung der entgegengesetzte tautomere Effekt vernachlässigt werden, weil letzterer im Falle der Halogene nur einen geringen Wert besitzt [17].)

Wie aus der angeführten schematischen Übersicht hervorgeht, stehen unsere theoretischen Erwägungen bezüglich der Struktur des Tribromphenolbroms in guter Übereinstimmung mit den, aus den Versuchsergebnissen gezogenen Folgerungen.

Unsere diesbezüglichen Untersuchungen können jedoch nur dann als vollkommen und abgeschlossen betrachtet werden, wenn die Verbindung auch im infraroten Bereich geprüft wird. Diese Ergänzung scheint auch aus dem Grunde nötig zu sein, weil es aus der Literatur bekannt ist [7, 18], daß dem Tribromphenolbrom auf Grund der im infraroten Bereich durchgeführten Untersuchungen im allgemeinen eine chinoidale Struktur zugeschrieben wird. Der Widerspruch zwischen diesen Ergebnissen und unseren Untersuchungen bedarf noch eine Erklärung. Aus Mangel an einem infraroten Spektrograph sind wir z. Z. nicht imstande, diesbezügliche Versuche durchzuführen.

Verfasser sprechen Prof. Dr. S. MÜLLER für seine wertvollen Ratschläge, insbesondere aber für seine Mithilfe bei der Auswertung der ultravioletten Absorptionskurven ihren aufrichtigen Dank aus.

Nach Drucklegung unserer Abhandlung bot sich uns die Gelegenheit* die Absorptionskurven der im ultraviolettem Gebiet untersuchten Verbindungen auch im infraroten aufnehmen zu können. Aus dem Verlauf dieser Kurven konnte man auf eine chinoidale Struktur des fraglichen Tribromphenolbroms folgern. Es ist weiter beobachtet worden, daß die im selben Lösungsmittel (Chloroform) aber nach etwa zwei Wochen stehenlassen (d. h. nach etwa 2 Wochen nach der Herstellung der Lösung) aufgenommenen Kurven einen die aromatische Struktur kennzeichnenden Ablauf aufgewiesen haben. Aus all diesen (rein chemischen und physikalisch chemischen) Daten konnte nun die Schlußfolgerung gezogen werden, daß dem Tribromphenolbrom beide erwähnten Strukturformeln (d. h. eine aromatische und eine chinoidale) zuzuschreiben sind, die in einem Gleichgewicht stehen. In wäßriger Suspension unter angegebenen Bedingungen verschiebt sich die Struktur in die aromatische Richtung, womit die eingehend untersuchten chemischen Reaktionen leicht in Einklang gebracht werden können.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Struktur des Tribromphenolbroms wurde von den Verfassern einer eingehenden Untersuchung unterworfen.

Verfasser glauben durch chemische Reaktionen bewiesen zu haben, daß ein Bromatom aus den vier Bromatomen des Tribromphenolbrommoleküls eine Vorzugsstellung besitzt, indem es über eine positive δ -Ladung verfügt. Dieses $+\delta$ -geladene Bromatom ist für die Oxydationsfähigkeit des Tribromphenolbroms verantwortlich.

Aus dem Vergleich der ultravioletten Absorptionskurve des Tribromphenolbroms mit den ultravioletten Absorptionskurven von aromatischen bzw. chinoidalen Verbindungen entsprechenden Bromgehaltes, ziehen Verfasser die Folgerung, daß dem Tribromphenolbrom eine aromatische und nicht eine chinoidale Struktur zuzuschreiben ist. Vor der endgültigen Stellungnahme gedenken die Verfasser allerdings vergleichende Versuche auch noch in infrarotem Gebiete auszuführen.

Die neuerdings im infraroten Gebiet aufgenommenen Absorptionskurven sprechen für die chinoidale Struktur des Tribromphenolbroms. Verfasser sind daher der Meinung, daß die aromatische und chinoidale Struktur in Gleichgewicht stehen. In wäßriger Suspension verschiebt sich das Gleichgewicht in die Richtung der aromatischen Struktur.

LITERATUR

1. E. SCHULEK, K. BURGER: Magyar Kém. Foly. **61**, 359 (1955); Z. anal. Chem. **161**, 184 (1958).
2. J. THIELE, H. EICHWEIDE: Ber. **33**, 673 (1900).
3. J. KASTLE, X. SPEYER: Am. Chem. J. **27**, 40 (1902).
4. TH. ZINKE: Ann. **320**, 145 (1902).
5. C. H. R. ELSTON, A. T. PETERS, F. M. ROWE: J. Chem. Soc. **1948**, 367.
6. A. A. JASNIKOW, E. A. SILOW: Докл. Акад. Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **78**, 925 (1951).

* Für die I. R. Kurvenaufnahmen bedanken wir uns unseren Tschechoslovakischen Kollegen Herrn L. MOLNÁR in Bratislava (Slovenska Akademia Vied Chemicky Ustav, Bratislava) auf das herzlichste.

7. J. A. PRICE: *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5436 (1955).
8. R. BENEDIKT: *Ann.* **199**, 127 (1879).
9. W. M. LAUER: *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 442 (1926).
10. J. SUKNEWITCH, C. BUDNITZKY: *Ж. Общ. Хим. (Z. Allg. Chem.)* **4**, 181 (1934).
11. E. SCHULEK: *Anal. Chim. Acta* **2**, 74 (1948).
12. E. SCHULEK, GY. FÓTI: *Magyar Kém. Lapja* **4**, 406 (1949).
13. A. E. BRAUDE: *Annual Reports of the Chem. Soc.* **42**, 105 (1945).
14. A. E. BRAUDE: *J. Chem. Soc.* **1945**, 490.
15. E. SARRAUW: *Ann.* **209**, 125 (1881).
16. A. E. REMICK: *Electronic Interpretation of Organic Chemistry (J. Wiley, New York 1947. S. 19.*
17. GY. BRUCKNER: *Szerves kémia, II. (Organische Chemie) (Tankönyvkiadó, Budapest) 1955. S. 153 (ungarisch).*
18. K. E. ALMIN, B. LINDBERG: *Acta Chem. Scand.* **6**, 1561 (1952).

DATA ON THE PROBLEM OF STRUCTURE OF TRIBROMOPHENOL BROMINE

E. SCHULEK and K. BURGER

(Institute for Inorganic and Analytical Chemistry, L. Eötvös University, Budapest)

Received February 11, 1958

S u m m a r y

The structure of tribromophenol bromine has been subjected to investigation.

It was proved by chemical reactions that one of the four bromine atoms of the molecule of tribromophenol bromine has a distinguished place in that it possesses a $+\delta$ charge. This bromine atom of $+\delta$ charge is responsible for the oxidizing capability of tribromophenol bromine.

The ultraviolet absorption curve of tribromophenol bromine was compared to those of aromatic and, respectively, quinoidal compounds of a corresponding bromine content. It was found that tribromophenol bromine is an aromatic, non-quinoidal compounds.

Prior to their final approval, the authors plan to carry out comparative experiments in the infrared domain as well.

The infrared absorption curves established recently proved the quinoidal structure of tribromophenolbromine. The authors presume the existence of an equilibrium between both structures. In aqueous suspensions the aromatic structure seems to dominate.

ДААННЫЕ К СТРОЕНИЮ ТРИБРОМФЕНОЛБРОМА

Э. ШУЛЕК и К. БУРГЕР

(Институт неорганической и аналитической химии Университета им. Л. Эöтöша, г. Будапешт)

Поступило 11 февраля 1958 г.

Р е з ю м е

Авторы изучали строение трибромфенолброма.

С помощью химических реакций доказали, что из четырех атомов брома молекулы трибромфенолброма один занимает особое положение: обладает положительным зарядом δ . Этот атом брома с $+\delta$ зарядом обуславливает окисляющую способность трибромфенолброма.

Провели сравнение ультрафиолетовых абсорбционных кривых трибромфенолброма и соответствующих бромосодержащих ароматических и хиноидальных соединений. Эти исследования подтверждают, что трибромфенолбром является ароматическим, а не хиноидальным соединением.

Перед заключением окончательного вывода авторы на всякий случай желают провести сравнительные исследования и в инфракрасной области.

Новые кривые поглощения в инфракрасной области доказывают хиноидальную структуру. По мнению авторов, структура хиноидальная и ароматическая стоит в равновесии. В водной суспензии равновесие идет в направлении ароматического характера.

Prof. Dr. Elemér SCHULEK }
Cand. scien. chem. Kálmán BURGER } Budapest, VIII. Múzeum körút 4/b.

THEORIE DER LICHTABSORPTION VON KOMPLEX- VERBINDUNGEN, I.

SYMMETRIE- UND BINDUNGSFRAGEN DER KOMPLEXVERBINDUNGEN

Á. KISS

(Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität, Szeged)

Eingegangen am 7. März 1958*

Einleitung

Anlehnend an die Arbeiten von HARTMANN, ILSE und SCHLÄFER [1, 2] trug ich eine Theorie der Lichtabsorption der hydratisierten Atomionen bzw. der Komplexe mit elektrostatischen und kovalenten Bindungen in den Jahren 1953 bzw. 1954 in den Sitzungen der Klasse VII der Ungarischen Akademie der Wissenschaften vor [3—5]. Bei der Untersuchung der Symmetrie- bzw. Bindungsarten der Komplexe der Übergangselemente konnten damals nur die gruppentheoretisch ermittelten Term aufspaltungsdaten benützt werden.

Seitdem haben mehrere Forscher in ihren quantenmechanischen Arbeiten die Brauchbarkeit der gruppentheoretisch ermittelten Term aufspaltungsdaten klargelegt. Wenn auch die damals gemachten Folgerungen allgemein auch jetzt stichhaltig sind, ist eine Überprüfung der Behauptungen der früheren Arbeiten [3—7] doch erwünscht.

1. Gruppentheoretische Ermittlung der Term aufspaltung

Die mögliche Terme des Gasionen erhält man nach der Regel von PAULI (Tabelle I) [8]. Auf die Energiewerte derselben gibt die Analyse der Emissionsspektren der Gasionen einen Aufschluß [10]. Diese Daten sind aber auch heute noch ziemlich unvollständig. Nach vorliegenden Daten ist die Reihenfolge der

Tabelle I

Die möglichen Terme des Gasionen

d^1 und d^9 :	2D
d^2 und d^8 :	3F , 3P , 1D , 1G , 1S
d^3 und d^7 :	4F , 4P , 2P , 2D , 2F , 2S , 2H
d^4 und d^6 :	5D , 3P , 3D , 3F , 3G , 3H , 1S , 1D , 1F , 1G , 1I
d^5 :	6S , 4P , 4D , 4F , 4G , 2S , 2P , 2D , 2F , 2G , 2H , 2I
d^{10} :	1S

Anmerkungen: Die Daten wurden nach E. U. CONDON und G. H. SHORTLEY: *Theory of Atomic Spectra*, Cambridge (1935) mitgeteilt. In der Reihe gilt der Grundterm als erster. Die Reihenfolge der anderen Terme ist nicht nach ihren eigenen Energiewerten festgelegt.

* Vorgetragen am 8. November 1957.

einzelnen Terme (Grundterm ausgenommen) auch bei den Gasionen mit gleicher d-Elektronenzahl abweichend, was man bei den theoretischen und experimentellen Arbeiten beachten sollte.

Nach der Darstellungstheorie der Symmetriegruppen [8] kann man die Aufspaltung aller Terme des Gasions bei jeder angenommenen Symmetrie des elektrostatischen Kraftfeldes der Komplexe ermitteln [9].

Die Ursache der Term aufspaltungen ist die, durch das elektrostatische Kraftfeld des Komplexes (innerer STARCK-Effekt) hervorgerufene, teilweise bzw. vollständige Aufhebung der Degenerierung der magnetischen Quantenzahlen der Terme. Bei vollständiger Aufhebung dieser Degenerierung tritt die maximale $(2L + 1)$ Term aufspaltung auf. Die Zahl der Term aufspaltungsprodukte, außerhalb der Symmetrie des Komplexfeldes, hängt von der Bahndrehimpulsquantenzahl der Terme ab (Tab. II).

Tabelle II

Die Term aufspaltungen im Potentialfeld von verschiedener Symmetrie

Term	O_h, T_d	D_{6h}	D_{5d}, D_{5h}, C_{5v}	D_{4h}, C_{4v}	D_{3d}, D_{3h}, C_{3v}	$D_{2h}, C_{2h}, C_{2v}, C_2, C_s, C_1$
S	1	1	1	1	1	1
P	1	2	2	2	2	3
D	2	3	3	4	3	5
F	3	5	4	5	5	7
G	4	6	5	7	6	9
H	4	7	7	8	7	11
I	6	9	8	10	9	13

Anmerkung: Zusammengestellt von M. BÁN.

Bei der Untersuchung der Lichtabsorption der Komplexe von Übergangselementen interessiert uns besonders die Aufspaltung des Grundtermes, da bei der Entstehung der Term aufspaltungsbanden b , das d-Elektron aus dem tiefsten Aufspaltungsprodukt dieses Termes in seinen höher liegenden angeregt wird. Somit ist die Zahl der gruppentheoretisch erwarteten Banden b um eine weniger, als jene der Term aufspaltungsprodukte (Tab. III).

Der Grundterm des Gasions ist der mit maximaler Multiplizität. Wenn mehrere solche vorliegen (Tab. I), so ist es jener mit größter Bahndrehimpulsquantenzahl. Der Grundterm hängt von der Zahl der ungepaarten d-Elektronen ab, somit ist er bei d^n und d^{10-n} Elektronenzahl derselbe (Tab. III). Bei gleicher Elektronenzahl ist er auch von der Ladung des Ions und von der Ordnungszahl des Atoms unabhängig (Tab. IV).

Tabelle III
Anzahl der erwarteten Banden b

Σ_e	Grundterm	O_h, T_d	D_{5d}, D_{5h}, C_{5v}	D_4, D_{4h}, C_{4v}	D_{3d}, C_{3v}	$C_{2h}, D_{2h}, C_{2v}, C_2$
$d^1, d^9 (1)$	2D	1	2	3	2	4
$d^2, d^8 (2)$	3F	2	3	4	4	6
$d^3, d^7 (3)$	4F	2	3	4	4	6
$d^4, d^6 (4)$	5D	1	2	3	2	4
$d^5 (5)$	6S	0	0	0	0	0
$d^{10} (0)$	1S	0	0	0	0	0

Anmerkungen: Σ_e bedeutet die Anzahl der d-Elektronen des Zentralions. Die Anzahl der ungepaarten d-Elektronen wurde in Klammern () gesetzt. Unter der Symmetriebezeichnungen steht die Anzahl der Banden b .

Tabelle IV

Ein ungepaartes d-Elektron (d^1 und d^9), Grundterm 2D
Ti(III), V(IV), Ni(I), Cu(II), Ag(II), Ta(IV), W(V)

Zwei ungepaarte d-Elektronen (d^2 und d^8), Grundterm 3F
Ti(II), V(III), Cr(IV), Ni(II), Pd(II), Pt(II), W(IV)

Drei ungepaarte d-Elektronen (d^3 und d^7), Grundterm 4F
V(II), Cr(III), Mn(IV), Co(II), Mo(III), Rh(II), W(III), Ir(II), Pt(III),

Vier ungepaarte d-Elektronen (d^4 und d^6), Grundterm 5D
Cr(II), Mn(III), Co(III), Fe(II), Ni(IV), Mo(II), Re(II), Rh(III), Pd(IV), Os(IV), Ir(III), Pt(IV)

Fünf ungepaarte d-Elektronen (d^5), Grundterm 6S
Mn(II), Fe(III), Ru(III), Rh(IV), Ir(IV)

Die S-Terme spalten sich nicht auf, (Tab. II und III) nur jene mit größerer Bahndrehimpulsquantenzahl als Null. Somit fallen beim Grundterm S die Banden b aus und es treten nur die viel niedrigeren Interkombinationsbanden c auf [3—7]. In solchen Fällen wird das d-Elektron aus dem nicht aufgespaltenen S-Grundterm in die Aufspaltungsprodukte der höher liegenden Terme mit anderer Bahndrehimpulsquantenzahl und Multiplizität angeregt.

Beide erwähnten Anregungsvorgänge sind als quantenmechanisch verbotene anzusehen, somit können die Banden b und c nur im Verband der quantenhaften Anregung der Schwingungsenergie der Komplexe auftreten.

Wenn die magnetischen Momente des Gasion und des gelösten Komplexes gleich sind, so darf man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß der Komplex den gleichen Grundterm besitzt wie das Gasion. Nur in diesem Falle sind die Daten der Tabellen III und IV gültig. Besitzt der gelöste Komplex ein anderes magnetisches Moment als das Gasion, so ist auch sein Grundterm, wie

später gezeigt wird, ein anderer, somit sind die Daten der Tab. III und IV nicht mehr brauchbar.

2. Bedeutung der quantenmechanischen Berechnungen

Gruppentheoretisch erhält man nur die Zahl der Termaufspaltungsprodukte der einzelnen Terme des Gations bei verschieden angenommener Symmetrie des Komplexfeldes. Die Größe der Aufspaltung bzw. Verschiebung kann mit den Methoden der wellenmechanischen Störungstheorie berechnet werden. Dabei dienen als Grundannahmen, daß die Elektronenverteilung des Zentralions kugelsymmetrisch ist und daß sowohl das Zentralion wie auch die Liganden der Komplexe über eigene Elektronensysteme verfügen. Die quantitativen Berechnungen geben die Energiewerte, somit auch die Reihenfolge und Abstände der einzelnen Aufspaltungsprodukte an. Auf diese Weise erhält man, daß bei den zu den Berechnungen benützten Parameterwerten der Komplexe welche Banden b freistehend bzw. mehr oder weniger verschmolzen auftreten werden. Demnach sind die Daten der quantitativen Berechnungen bei der experimentellen Arbeit unvermeidlich, abgesehen davon, daß nur durch sie die Richtigkeit der Termaufspaltungstheorie quantenmechanisch bestätigt werden kann.

Während des Erscheinens meiner Arbeiten [3—7] führten die Quantenmechaniker bei jeder d-Elektronenzahl die quantitative bzw. halbquantitative Berechnungen durch. Wegen der großen Anzahl der Publikationen können alle Literaturdaten nicht angeführt werden. Der Kürze wegen werden nur die behandelt, bei denen die gruppentheoretisch bzw. durch quantitative Berechnungen erhaltene Zahl der Banden b verschieden ist. Der Übersichtlichkeit halber ist es angemessen, daß diese Fragen in drei Abschnitten: als schwaches, mittelstarkes und starkes Komplexfeld behandelt werden. Dabei soll aber betont werden, daß diese Einteilung ziemlich schematisch ist.

Bei schwachen bzw. mittelstarken Komplexfeldern besitzen die Komplexe normalen Magnetismus. In solchen Fällen ist der Grundterm des Komplexes derselbe wie der des Gations (Tab. III). Im Falle eines starken Komplexfeldes kann ein Aufspaltungsprodukt eines höher liegenden Termes mit anderer Multiplizität und Bahndrehimpulsquantenzahl als der des Grundtermes des Gations am tiefsten liegen (die sogenannte Termüberschneidung) [11]. Somit wird das magnetische Moment des Komplexes ein anderes als das des Gations und auch die Termaufspaltung fällt anders aus, als man sie beim schwachen Komplexfeld erwartet (Tab. III und IV).

In meinen früheren Arbeiten [3—7] wurde versucht anzuzeigen, wie die Absorptionskurven der gelösten Komplexe zur Beantwortung ihrer Bindungsfragen bzw. Symmetrieverhältnisse benützt werden können. Der Übersichtlichkeit wegen ist eine getrennte Behandlung beider Fragen im Sinne des bereits Gesagten begründet.

3. Aufklärung der Symmetrieverhältnisse gelöster Komplexe

Im kristallinen Zustand ist die Symmetrie der Komplexe in vielen Fällen gut bekannt, so werden allgemein diese Daten auch bei gelösten Komplexen benützt. Bei dem Auflösen kann sich aber die Symmetrie der Komplexe ändern. Zu solchen Feststellungen eignet sich der Vergleich der Term-aufspaltung in beiden Zuständen. Bekommt man eine abweichende Anzahl der Banden b , so hat sich die Symmetrie bzw. die chemische Zusammensetzung der Komplexe beim Auflösen geändert. Dies sollte zur Vermeidung eventueller Fehlschlüsse, von Fall zu Fall experimentell aufgeklärt werden. Dieses Verfahren wird aber meistens noch nicht benützt.

Bei den nur im gelösten Zustand vorliegenden Komplexen können nur die Term-aufspaltungen der Lösungsspektren verwertet werden. Die Vorbedingungen solcher Arbeit ist aber die vorangehende Klarlegung der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Komplexe. Auch diese Anforderung wird oft unberücksichtigt gelassen.

Beim Benützen der gruppentheoretisch ermittelten Daten [3—7] wurde ausdrücklich betont, daß die Art der Term-aufspaltung durch die Symmetrie des Kraftfeldes der Komplexe und nicht durch die nach ihrer Strukturformel ableitbare Symmetrie bedingt wird. Auch bei den, verschiedene Liganden enthaltenden Komplexen kann die Term-aufspaltung gleich ausfallen, wenn jene die Symmetrie des Komplexfeldes nur schwach ändern. Es wurde auch betont, daß der Untersuchung der Symmetrie der Komplexe durch die maximale Term-aufspaltung ($2L + 1$) eine Grenze gezogen wird. Die in diese Gruppe gehörigen Komplexe mit verschiedener Symmetrie (vgl. Tab. III) zeigen nämlich die gleiche Term-aufspaltung. Somit sollten ihre Symmetrieverhältnisse mit anderen Methoden klargelegt werden [3—7].

Nach den Resultaten von quantitativen Berechnungen wird aber der Brauchbarkeit der gruppentheoretisch ermittelten Daten, wie die anzuführenden Beispiele zeigen, noch aus folgenden Gründen eine Grenze gezogen.

a) Bei schwachem Komplexfeld bilden die Aufspaltungsprodukte der einzelnen Terme des Gations noch sogenannte getrennte Gruppen. In solchen Fällen können die gruppentheoretisch ermittelten Term-aufspaltungsdaten (Tab. III und IV) mindestens zur ersten Orientierung zur Beantwortung der Symmetriefragen der gelösten Komplexe noch gut benützt werden. Zur Vermeidung von Fehlschlüssen sollten aber die zur Verfügung stehenden Resultate von quantenmechanischen Berechnungen, kritisch zu Rate gezogen werden.

b) Bei Komplexen mit mittelstarkem Komplexfeld bilden die Aufspaltungsprodukte keine getrennten Gruppen mehr, sondern sie vermischen sich mehr oder weniger. Besonders kommt dies wegen der größeren Anzahl der Term-aufspaltungsprodukte vor, bei niedrigerer Symmetrie der Komplexe bzw. wenn der Grundterm F ist. In solchen Fällen kann die Zahl der quanten-

mechanisch berechneten Banden b kleiner bzw. größer ausfallen, als die gruppentheoretisch erwartete.

Liegen gewisse Aufspaltungsprodukte des Grundtermes sehr nahe beieinander (sogenannte zufallsweise Degenerierung der Terme), so verschmelzen die zu diesen Anregungen gehörenden Banden b miteinander. Aus diesem Grunde bekommt man weniger Banden b , somit kann die maximale (2L) Bandenzahl b experimentell nicht nachgewiesen werden [3—7], wodurch die Symmetrieforschung wohl erschwert, aber nicht vollständig lahmgelegt wird. Durch die anomale Halbwertsbreite solcher Banden b bzw. durch das Auftreten von Nebenmaxima werden die Bandenverschmelzungen oft angezeigt. Beim Benützen der Methode der Kurvenanalyse [12] können solche Banden b voneinander getrennt werden. Um dies zu zeigen werden einige Beispiele angeführt:

Nach Perturbationsrechnungen von HARTMANN und KRUSE [13] bei der Cr(III)-Komplexen mit O_h -Symmetrie gibt der Grundterm 4F drei Aufspaltungsprodukte, somit erhält man zwei freistehende Banden b [14]. Bei den monoacido-Komplexen erwartet man gruppentheoretisch vier Banden b . Nach quantitativen Berechnungen [13] kann die Aufspaltung der ersten Bande b wegen des entsprechend großen Abstandes der zwei Aufspaltungsprodukte des T_{2g} -Termes experimentell gut nachgewiesen werden [15]. Da nach den Berechnungen [13] die zwei Aufspaltungsprodukte des T_{1g} -Termes sehr nahe beieinander liegen, so spaltet sich die zweite Bande b in kaum nachweisbarem Maße auf [15]. Somit bestehen keine Kontroversen mit den gruppentheoretisch ermittelten Daten (Tab. III), nur die quantitativen Berechnungen [13] geben auch den Grad der Bandenverschmelzungen an. Bei den trans-diacido-Komplexen ist die Art der Termaufspaltung dieselbe (Tab. III), nur ist wegen der größeren Energiedifferenzen die Aufspaltung beider Banden b größer und somit gut beobachtbar [16]. Außerdem können die monoacido- und die trans diacido Komplexe nach der Lage der Banden b voneinander gut unterschieden werden. Bei den cis diacido Komplexen tritt die maximale Termaufspaltung auf, somit erwartet man gruppentheoretisch sechs Banden b (Tab. III). Nach quantitativen Berechnungen [13] erhält man, in Übereinstimmung mit den Versuchsdaten, nur drei freistehende Banden b [16]. Somit können die cis und trans Isomeren nach der gruppentheoretisch erhaltenen Zahl der Banden b nicht, nach der Bandenlage aber wohl unterschieden werden. Nach den quantitativen Berechnungen [13] sollte nämlich in dem nahen Infrarot eine bis jetzt nicht ausgemessene Bande b vorliegen. Nach Ausmessung dieser Bande kommen wir auf diese Frage noch zurück. Folgende Anmerkungen sind aber an dieser Stelle angebracht.

Nur bei den benützten Parameterwerten sind die berechneten Daten der erwähnten Arbeit richtig [13]. Bei anderen Liganden können die Parameterwerte und so auch die Energiewerte der Aufspaltungsprodukte anders ausfallen. Daher sollte man erst die Absorptionskurven der Komplexe mit ver-

schiedener Symmetrie und chemischer Zusammensetzung ausmessen und erst nachher die eventuell nötigen, langwierigen Berechnungen ausführen.

Theoretisch erwartet man ähnliche Verhältnisse auch bei anderen Metallionen mit d^3 - und d^7 -Elektronen (Tab. II). Nach Sammeln eines entsprechenden Versuchsmaterials wird diese Frage eingehender besprochen.

Die gleichen Gruppensymbole besitzenden Term aufspaltungsprodukte der Terme des Gaseions mit verschiedener Bahndrehimpulsquantenzahl (L), aber mit gleicher Multiplizität, können beim Beachten ihrer Konfigurationswechselwirkungen nur gemeinsam behandelt werden. Wenn die in Frage stehenden zwei Terme des Gaseions zueinander nahe genug liegen, so können zu den sogenannten Hybridtermen gehörige Übergänge auftreten. Diese Frage wurde am eingehendsten bei den $Ni(II)$ -Komplexen untersucht [17—19]. Ähnliche Verhältnisse erwartet man beim Bestehen der erwähnten Bedingung auch bei den Komplexen anderer Metallionen mit d^8 - oder d^2 - bzw. d^3 - und d^7 -Elektronen (Tab. IV).

Nach quantitativen Berechnungen [17—19] erhält man bei O_h -Symmetrie der $Ni(II)$ -Komplexe anstatt der gruppentheoretisch erwarteten zwei Banden b , wegen der Konfigurationswechselwirkungen der Aufspaltungsprodukte des 3F Termes und des höher liegenden, nicht aufgespaltenen 3P Termes, drei Banden b . Wegen der stärkeren Wechselwirkungen verlieren die Aufspaltungsprodukte der 3F bzw. 3P Terme ihre reine 3F bzw. 3P Charakter, somit wird die Auswahlregel ($\Delta L = 0, -1$) aufgehoben. Es sind daher folgende Übergänge möglich [19]:



Die beim Benützen der gruppentheoretischen Daten gezogene Folgerung, daß die drei Banden b besitzenden $Ni(II)$ -Komplexe keine O_h -Symmetrie besitzen können ist also falsch. Nach FURLANI [19] besitzen aber die $Ni(II)$ -Komplexe mit Koordinationszahl sechs eine verzerrte oktaedrische Anordnung ihrer Liganden. Aus dem Grunde führte er auch bei D_{4h} -Symmetrie Berechnungen durch. Bei größeren Bindungsabständen der transstelligen Liganden, als benützt wurden, wären die Abstände der Aufspaltungsprodukte größer. Derweise könnte unsere Auffassung, daß gewisse $Ni(II)$ -Komplexe mit Koordinationszahl sechs die D_{4h} -Symmetrie haben, bestätigt werden [20]. Wenn uns die Rechenresultate bei jeder Symmetrie der gelösten $Ni(II)$ -Komplexe zur Verfügung stehen, so können ihre Symmetriefragen erfolgreich beantwortet werden.

Bei d^1 und d^9 Elektronen, da das Gaseion nur den 2D Term besitzt bzw. bei d^4 und d^6 Elektronen, da außerhalb des 5D Termes kein anderer Quintetterm vorliegt, fällt diese Erscheinung aus.

In den erwähnten Fällen sind also genaue quantenmechanische Berechnungen zur Beantwortung der Symmetriefragen gelöster Komplexe nötig.

c) Bei starkem Komplexfeld können die Aufspaltungsprodukte des Grundtermes des Gasion durch das tiefste Aufspaltungsprodukt eines höher liegenden Termes mit anderer Bahndrehimpulsquantenzahl und Multiplizität überschritten werden. Wegen der starken Aufspaltung und Verschiebung der Aufspaltungsprodukte kommen vorwiegend die G-, H- und I-Terme in Betracht. Das Vorliegen dieses Falles wird durch das, vom Gasion abweichende magnetische Moment des Komplexes angezeigt. Somit ist die Bestimmung des magnetischen Momentes der gelösten Komplexe eine Vorbedingung der experimentellen Arbeit.

In solchen Fällen erwartet man vor und nach der Überschneidung eine andere Term aufspaltung, da der Grundterm in beiden Fällen ein anderer ist. Und zwar vor der Überschneidung (schwaches, oder mittelstarkes Komplexfeld) ist der Grundterm des Gasion und des Komplexes derselbe, nach der Überschneidung (starkes Komplexfeld) ein anderer.

Da TANABE und SUGANO [33] bereits berechneten, bei welcher d-Elektronenzahl die Termüberschneidung zu erwarten sei (Tab. V), kann diese Frage experimentell untersucht werden, wenn bei demselben Metallion solche Komplexe hergestellt werden, deren magnetisches Moment bzw. Term aufspaltung beide Fragen beantworten. Besonders sind die Komplexe der Übergangselemente mit größeren Ordnungszahlen zur Untersuchung dieser Frage geeignet. Im Besitze solcher Daten kann man auch bei den Komplexen mit anomalem magnetischen Moment deren Symmetriefragen im gelösten Zustand erfolgreich untersuchen. In dieser Richtung sind Versuche im Gange.

Tabelle V

Die Grundterme in schwachem und starkem Potentialfeld

d	d ¹	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹
Schwaches Feld	² D	³ F	⁴ F	⁵ D	⁶ S	⁵ D	⁴ F	³ F	² D
Starkes Feld	² D	³ F	⁴ F	³ G, ³ H	² H, ² I	¹ I	² G, ² H	³ F, ¹ G	² D

Anmerkung: In starkem Potentialfeld gilt einer der gegebenen Terme als Grundterm.

Als Beispiel kann das Verhalten der Ru(III)-Komplexe mit d⁵-Elektronen angeführt werden. Bei diesen wurde anstatt 5,92 B. M. im Mittel 1,8 B. M. gefunden [34]. Nach TANABE und SUGANO [33] kann dies Verhalten so erklärt werden, daß der Grundterm ⁶S mit den niedrigsten Aufspaltungsprodukt eines höher liegenden Dublettermes (²H bzw. ²J) überschritten wird (Tab. V). Dies hat aber auch bezüglich der Lichtabsorption dieser Komplexe eine Bedeutung.

Bei normalem Paramagnetismus ist der Grundterm ⁶S, welcher nicht aufgespalten wird. Somit erscheinen nur die sehr niedrigen Interkombinationsbanden c [3—7]. Bei den Ru(III)-Komplexen, da ein aufspaltbarer Dubletterm

(^2H bzw. ^2J) Grundterm wird, erwartet man das Auftreten der Term aufspaltungsbanden b , worauf die niedrige breite Bande des RuCl_6^3- Komplexes in der Gegend von $600\text{ m}\mu$ hinweisen sollte [34]. Später werden noch weitere Beispiele angeführt.

Nach Berechnungen von JAHN und TELLER [41] kann ein entarteter Term aus ganz allgemeinen energetischen Gründen als Grundterm nicht existieren. Somit sollte sich die Symmetrie der Komplexe soweit erniedrigen, bis die Entartung aufgehoben wird (JAHN—TELLER Effekt). Aus dem Grunde sind die Komplexe mit reiner O_h -Symmetrie selten. Die erwähnte Behauptung sollte man aber mit gewissem Vorbehalt benützen.

Nach quantenmechanischen Berechnungen sollten die tetraedrischen Komplexe im gelösten Zustand allgemein die planar tetragonale Anordnung annehmen [11]. Trotzdem wird die ältere Ansicht vertreten, daß die blauen bzw. roten Co(II) -Komplexe die tetraedrische bzw. oktaedrische Anordnung haben sollten [11, 21]. Bereits vor der Entwicklung der Term aufspaltungstheorie erklärten wir [22] die Struktur der Absorptionskurven der blauen Co(II) -Komplexe derart, daß bei planar tetragonaler Anordnung noch zwei Lösungsmittelmoleküle in trans Stellung gebunden werden. Nach Ergänzung unserer älteren Aufnahmen im nahen Infrarot, wird die Lichtabsorption der Co(II) -Komplexe, auch beim Beachten der eventuellen Termüberschneidung wiederholt behandelt.

Beim Benützen der Energiewerte, somit auch der Reihenfolge der einzelnen Terme der Gasionen [10], kann das bereits Gesagte auch zur Kontrolle der Tabelle IV benützt werden, d. h., aufzuklären, bei welchen Ionen der Elemente der Übergangsperioden ihre Komplexe normalen bzw. anomalen Magnetismus und dem Grundterm des Gasions entsprechende bzw. davon abweichende Term aufspaltung zeigen. Die eingehendere Besprechung dieser Frage wird in Verbindung mit entsprechenden Versuchsdaten gegeben.

Im Sinne des Gesagten können die Term aufspaltungsdaten nur bei Beachtung der Resultate von quantenmechanischen Berechnungen zur Beantwortung der Symmetriefragen der gelösten Komplexe benützt werden. Da solche Daten bereits in großer Anzahl vorliegen, wäre die vollständige Aufgabe dieser neuen Gedanken verfehlt.

4. Feststellung der Bindungsart mittels der Term aufspaltung

Unsere ältere Folgerungen [5—7, 20, 23, 24], inwieweit die Bindungsfragen der gelösten Komplexe beim Beachten der Term aufspaltung beantwortet werden können, sind auch im Sinne der späteren quantenmechanischen Berechnungen stichhaltig. Doch sind folgende ergänzende Anmerkungen begründet :

Wenn der Diamagnetismus der Komplexe durch die kovalente Bindung im Sinne von PAULING [25] und SIDGWICK [26] verursacht wird, so fallen die Banden b wegen des Grundtermes 1S aus (Tab. III). Somit ist die Lichtabsorption solcher Komplexe im Erscheinungsgebiet der Banden b sehr schwach [20, 23, 24].

Wenn bei elektrovalenter Bindung der Diamagnetismus des Komplexes dadurch verursacht wird, daß das tiefste Aufspaltungsprodukt eines höher liegenden Singlettermes (1G , 1H , 1J) unter den Aufspaltungsprodukten des Grundtermes des Gations liegt (Termüberschneidung), so sollte die Term-aufspaltung auftreten. Da die Term-aufspaltung der Singletterme (1G , 1H , 1J) anders ausfällt als die des Gations, so zeigt die anomale Term-aufspaltung an, daß der Komplex trotz seines Diamagnetismus elektrovalente oder gemischte Bindungsart besitzt.

Als Beispiel kann die wiederholt sehr eingehend untersuchte Lichtabsorption der Co(III)-Komplexe angeführt werden. Nach ORGEL [11] sollte das tiefste Aufspaltungsprodukt des höher liegenden 1I -Termes unter den Aufspaltungsprodukten des Grundtermes 5D des Gations liegen. Da bei gewisser Feldstärke des Komplexes die Überschneidung beider Aufspaltungsprodukte auftritt, so erwartet man vor bzw. nach der Überschneidung paramagnetische bzw. diamagnetische Komplexe mit Grundtermen 5D bzw. 1I . Alle bis jetzt bekannten Co(III)-Komplexe, CoF_6^{3-} ausgenommen, sind diamagnetisch. Somit bedarf eine frühere Arbeit [27] gewisse Ergänzungen bzw. es ist weitere Aufgabe der experimentellen Untersuchung die Herstellung auch anderer paramagnetischer Co(III)-Komplexe.

Nach den bisher erhaltenen Versuchsdaten [3—7, 28] verhalten sich die Fe(II)-Komplexe (auch mit d^6 -Elektronen) ganz anders. Dies kann dadurch verursacht werden, daß wegen der Ladungszahl des Zentralions die Feldstärke bei Fe(II)- bzw. Co(III)-Komplexen verschieden ist. Bei den bis jetzt untersuchten diamagnetischen Komplexen fällt nämlich die Term-aufspaltung aus, somit ist ihre Bindungsart kovalent. Die paramagnetischen Komplexe zeigen dagegen dem Grundterm 5D entsprechende Term-aufspaltung, somit ist ihre Bindungsart elektrovalent. Die weiteren Untersuchungen über die magnetischen Momente der gelösten Komplexe können entscheiden, ob die Term-überschneidung auch bei gewissen Fe(II)-Komplexen auftreten wird. Die gleiche Frage entsteht bei allen übrigen Komplexen der Ionen der Übergangselemente mit d^6 -Elektronen. Nach Abschluß dieser ergänzenden experimentellen und theoretischen Arbeiten wird diese Frage eingehender besprochen.

Mehrere planar tetragonale, im kristallinen Zustand diamagnetische, kovalent gehaltene Ni(II)-Komplexe zeigen in dipolartigem Lösungsmittel dem Grundterm 3F entsprechende Term-aufspaltung [20]. Bei den auch im gelösten Zustand diamagnetischen Komplexen fällt dagegen die Term-aufspaltung aus, somit sollte deren Bindungsart kovalent sein [25, 26]. Solche Ni(II)-Komplexe,

bei welchen nach der Auffassung von HARTMANN und FISCHER—WASELS [18] ihr Diamagnetismus dadurch verursacht wird, daß das tiefste Aufspaltungsprodukt des 1G -Termes unter den Aufspaltungsprodukten des 3F -Termes liegt. konnten wir bis jetzt im gelösten Zustand nicht nachweisen. Weitere Versuche sind aber im Gange.

Um zu zeigen, wie sich die Komplexe von anderen Metallionen mit d^8 -Elektronen verhalten, sind auch Versuche im Gange.

Die kovalent gehaltenen [25, 26] Cyano-Komplexe der Übergangselemente verhalten sich folgendermaßen:

Bei den diamagnetischen Komplexen fällt die Term aufspaltung wegen des Grundtermes 1S aus, somit sind ihre Absorptionskurven in dem Erscheinungsgebiet der Banden b stark durchlässig. Bei den paramagnetischen Komplexen tritt dagegen die Term aufspaltung nach der Anzahl der, nach der Ausbildung von Molekularbahnen noch vorhandenen ungepaarten d -Elektronen entsprechend ein [23]. Der in der Arbeitshypothese benützte Grundterm konnte aber bis jetzt theoretisch nicht bestätigt werden.

Aus den angeführten Beispielen ist zu ersehen, daß die Term aufspaltung zur Beantwortung der Bindungsart erfolgreich benützt werden kann. Aber auch diese Methode hat seine Grenzen. Sie kann nur verwertet werden, wenn bei elektrovalenter bzw. kovalenter Bindung die Zahl der ungepaarten d -Elektronen verschieden ist [3—7, 23].

Auf Grund der Term aufspaltung kann nämlich die Bindungsart bei den $Cr(III)$ -Komplexen mit Koordinationszahl sechs aus dem Grunde nicht entschieden werden, weil sowohl bei elektrovalenter als auch bei kovalenter Bindung drei ungepaarte d -Elektronen vorhanden sind. Somit werden diese Komplexe allgemein auf der Grundlage des elektrostatischen Modells behandelt [11, 13]. Beim kovalent gehaltenen $Cr(III)$ -Cyanokomplex haben GILDE und BÁN [29] mit der LCAO-Methode die Termwerte, in guter Übereinstimmung mit den Versuchsdaten, berechnet. Ein Vorteil dieser Rechenmethode ist, daß die Energiewerte aller Anregungsvorgänge ermittelt werden können. Aus diesen Gründen werden diese Berechnungen bei den übrigen paramagnetischen und diamagnetischen Cyano-Komplexen fortgesetzt, da bei diesen die kovalente Bindung mit der Röntgen-Absorptionsmethode nachgewiesen wurde [30]. Nach Abschluß der Berechnungen werden mit Lichtabsorptionsfragen dieser Komplexe wiederholt besprochen.

Bei den sogenannten Anlagerungskomplexen werden die freien äußeren Schalen des Zentralions mit Bindungselektronen besetzt [31, 32], was die Röntgenabsorptionsspektren beweisen [30]. Wenn solche Komplexe normalen bzw. anomalen Paramagnetismus besitzen, so kann diese Bindungsart mit der Term aufspaltung schwerlich bzw. gut angezeigt werden. Die richtige Stellungnahme bedarf aber zuverlässige Absorptionsmessungen und Bestimmung des magnetischen Momentes der gelösten Komplexe.

Da bei diesen Komplexen betreffend der Liganden nicht mehr die Grundannahmen des elektrostatischen Modelles bestehen, so sollten die Berechnungen meines Erachtens mit der LCAO-Methode versucht werden.

Mit diesen Anmerkungen ergänzt, kommt es schon klar hervor, in welchen Fällen die Term aufspaltungsmethoden bei der Untersuchung der Bindungsarten der gelösten Komplexe angewendet werden können.

5. Ausführungsformen und Leistungsfähigkeiten der quantitativen Berechnungen

Betreffend der Bindungsarten unterscheidet man echte elektrovalente bzw. kovalente Komplexe. Die Übergangstypen derselben werden oft als gemischte Bindungsarten (elektrovalent + kovalent) angesehen. Quantenmechanisch können die echten elektrovalenten bzw. kovalenten Komplexe auf Grund der elektrostatischen Theorie von BETHE [35] mit Perturbations- oder Variationsrechnungen bzw. mit einer entsprechenden MO-Methode erfolgreich behandelt werden. Früher wurden die MO-Methoden vorgezogen. Die überraschenden Erfolge der Anwendung der Kristallfeldtheorie von BETHE [35] auf die Lösungsspektren der Komplexe hat zur Bevorzugung dieser Methode geführt. Dabei wurde fast von der Überflüssigkeit der kovalenten Bindungstheorie der Komplexe im Sinne von PAULING [25] und SIDGWICK [26] gesprochen. Dies ist aber übertrieben, da es eine große Anzahl von echten kovalenten Komplexen gibt. Somit haben beide Rechenmethoden ihre Berechtigung und Anwendungsgrenzen.

Bei den Komplexen mit gemischten Bindungsarten können beide Rechenmethoden ziemlich gute, mit den experimentellen Daten mehr oder weniger übereinstimmende Resultate geben. Dies soll aber noch nicht bedeuten, daß bei den in Betracht gezogenen Komplexen in Wirklichkeit überwiegend elektrovalente bzw. kovalente Bindungsart vorliegt. Auf diese Frage können die physikalisch-chemischen Eigenschaften bzw. die Lichtabsorption der Komplexe d. h. experimentelle Daten und nicht die quantenmechanischen Rechenresultate einen richtigen Aufschluß geben. Der Kürze wegen wird die eingehendere Besprechung dieser Frage in späteren Beiträgen gegeben.

Da die Ausführung der LCAO-Methode umständlicher ist, wird die Anwendung der Kristallfeldtheorie von BETHE [35] bevorzugt. Im Falle von mehreren d-Elektronen sind aber auch die Perturbations- bzw. Variationsrechnungen so kompliziert, daß sie ohne sogenannte zuverlässige Vernachlässigungen nicht durchgeführt werden können.

Aus diesem Grunde vernachlässigt man mehr oder weniger die Konfigurationswechselwirkungen [1, 2, 13, 17]. Bei geraueren Berechnungen werden diese beachtet [18, 19]. Bei der LCAO-Methode beachtet man dagegen von

Anfang an die Konfigurationswechselwirkungen. Auch die, zu den sogenannten Hybridtermen gehörenden Anregungsvorgänge werden erst in den neueren Arbeiten vollständig beachtet [19]. Ohne Rücksichtnahme auf das Gesagte, können die experimentell arbeitenden Chemiker, beim Benützen der Resultate von quantenmechanischen Berechnungen zur Interpretierung ihrer Versuchsdaten Fehlschlüsse begehen. Betreffend der weiteren Einzelheiten sollte auf die Literatur hingewiesen werden.

Außer des Erwähnten, hängt die Übereinstimmung der berechneten Bandenlagen mit den experimentell erhaltenen, auch von der richtigen Wahl der Parameterwerte ab.

Bezüglich der Symmetrie, des magnetischen Momentes der Komplexe, der Bindungsabstände der Liganden werden die im kristallinen Zustand gültigen Daten verwendet. Jene können sich aber beim Lösen der Komplexe in nicht bekannter Weise ändern was auch zu Fehlschlüssen führen kann.

Im Sinne des Gesagten sind also die gewonnenen Daten nur im Falle der benützten Parameterwerte der Komplexe gültig. Daher werden oft sogenannte Modellrechnungen durchgeführt [18, 36]. Wenn die Berechnungen bei verschiedenen Bindungsabständen der Liganden ausgeführt werden, sind diese Daten bei der experimentellen Arbeit sehr wertvoll.

Nach FINKELSTEIN und VAN VLECK [37] sollten bei $3d^n$ Elektronen auch die Konfigurationen $3d^{n-1} 4s^1$, $3d^{n-2} 4s^2$ und $3d^{n-1} 4p^1$ berücksichtigt werden. Nach ORGEL [11] können diese Konfigurationen vernachlässigt werden, da die erwähnten Terme im Komplex voneinander weiter liegen, wie beim Gasion. Doch wäre eine Kontrolle dieser Auffassung nötig.

Zu Orientierungszwecken arbeiten die Quantenmechaniker nach SCHLAPP und PENNY [38] oft mit dem D_q -Parameter, der $1/10$ der Wellenzahlen der ersten Bande b beträgt [38]. Diese Methode benützt auch ORGEL [11] in seiner zusammenfassenden Arbeit. Diese Daten, mit gewisser Vorsicht benützt, sind auch für den experimentell arbeitenden Chemiker wertvoll.

Im Sinne des Gesagten sind bei der experimentellen Arbeit die Resultate von quantenmechanischen Berechnungen unbedingt nötig. Im Falle größerer Abweichungen von den experimentell gefundenen Daten, sind aber ergänzende Berechnungen unvermeidlich. Dies bezieht sich sowohl auf die mit Perturbationsrechnungen, als auch mit MO-Methoden gewonnenen Daten. Die Ursache davon wurden bereits erwähnt [39].

6. Erscheinungsgebiet der Banden b

Besonders DREISCH und Mitarbeiter [40] untersuchten die Lichtabsorption der Komplexe im nahen Infrarot. Neuerdings werden die Kurven der Komplexe allgemein nur so weit ausgemessen, bis die theoretisch erwartete Zahl der Banden b festgestellt werden kann. So wurde das Wellengebiet zwi-

schen 1200 und 3000 $m\mu$ beinahe vollständig vernachlässigt. Bei den Komplexen mit niedrigerer Symmetrie erwartet man Banden b auch in dem bis jetzt nicht ausgemessenen Infrarot [13, 18, 22, 36]. Nach Modellrechnungen [36] bei Cu(II)-Komplexen, bei gewissen Bindungsabständen und Dipolmomenten der Liganden können Banden b in dem Gebiete der Schwingungs-Rotations-Banden auftreten. Ein gleiches Verhalten ist auch bei den Komplexen von anderen Metallionen zu erwarten.

Von diesem Gedanken geleitet haben wir die Kurven der untersuchten Komplexe mit Beckman DU Spektralphotometer bis 2000 $m\mu$ ausgemessen und bei mehreren Komplexen niedrige Banden festgestellt. Da die Messungen mit dem erwähnten Instrument von 1250 $m\mu$ an ungenau werden, haben wir zur Kontrolle die Aufnahmen von DREISCH [40] wiederholt und die Banden fast an gleicher Stelle, als ein Zeichen der Brauchbarkeit des Instrumentes, wiedergefunden. Diese Banden betrachteten wir [3—8] einstweilen als Banden b , was bezweifelt werden kann. Zur Klärung der Frage wäre die Ausmessung der Absorptionskurven der gelösten Komplexe mit entsprechenderen Instrumenten in dem bis jetzt vernachlässigten Spektralgebiet (1250—3000 $m\mu$) erwünscht.

ZUSAMMENFASSUNG

Unter Beachtung der Resultate von quantenmechanischen Berechnungen, und ihrer Feststellungen betreffend der Ausbildung von Hybridtermen bzw. der Termüberschneidungen, kann man die Symmetrieverhältnisse der in gelöstem Zustande vorliegenden elektrovalenten Komplexe der Übergangselemente mit normalem bzw. anomalem Magnetismus auf Grund ihrer Absorptionskurven klarlegen.

Bei den echten kovalenten diamagnetischen bzw. paramagnetischen Komplexen der Übergangselemente fällt die Termaufspaltung aus, bzw. tritt sie entsprechend der Zahl der noch vorliegenden ungepaarten d-Elektronen auf. Wenn bei elektrovalenten Komplexen ihr Diamagnetismus durch Termüberschneidung verursacht wird, so tritt die Termaufspaltung auf. Somit kann man mit Hilfe der Absorptionskurven der in Lösung vorliegenden Komplexe ihre Bindungsart aufklären.

Das Gesagte bedeutet also eine neue Anwendungsart der Absorptionskurven zur Beantwortung der gestellten Fragen der in gelöstem Zustande vorliegenden Komplexe.

LITERATUR

1. F. E. ILSE, H. HARTMANN: Z. Physik. Chem. **197**, 16 (1951).
2. H. HARTMANN, L. SCHLÄFER: Z. Naturw. **6b**, 754, 760 (1951).
3. Á. KISS: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **6**, 37 (1955); Acta Chim. Hung. **10**, 39 (1956).
4. Á. KISS: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **6**, 77 (1955); Acta Chim. Hung. **10**, 373 (1957).
5. Á. KISS: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **7**, 367 (1956); Acta Chim. Hung. **11**, 113 (1957).
6. Á. KISS: Hauptjahrestagung Chem. Ges. DDR. Leipzig 1954. (Akad. Verlg. Berlin) 1955; Z. anorg. allg. Chem. **282**, 141 (1955).
7. Á. KISS: Acta Phys. Chem. Szeged. N. S. **2**, 101 (1956).
8. H. BETHE: Ann. Physik (5) **3**, 113 (1924);
SPEISER: Theorie der Gruppen endlicher Ordnung III (Berlin) 1927;

- H. EYRING, G. H. KIMBALL: Quantum Chemistry (London) 1949;
- H. HARTMANN: Theorie der chem. Bildung (Berlin) 1954.
- E. U. CONDON, G. H. SHORTLEY: Theorie of Atomic Spectra (Cambridge) 1935.
9. T. KELEN: Diplomarbeit. Szeged (1953); Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **8**, 109 (1956).
10. Atomic energy levels. National Bureau of Standards. Circ. 467, Washington (1952).
11. L. E. ORGEL: J. Chem. Phys. **23**, 1004 (1955)
12. Á. KISS, K. SÁNDORFY: Acta Chem. Physica Univ. Szeged **2**, 155 (1949).
13. H. HARTMANN, H. H. KRUSE: Z. physik. Chem. N. F. **5**, 5 (1955).
14. M. LINHARD, M. WEIGEL: Z. anorg. allg. Chem. **226**, 49 (1951).
15. M. LINHARD, M. WEIGEL: Z. anorg. allg. Chem. **264**, 321 (1951).
16. M. LINHARD, M. WEIGEL: Z. physik. Chem. N. F. **5**, 20 (1955).
17. I. C. BALLHAUSEN: Dan. Mat. Phys. Medd. **29**, No 8 (1955). Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. **75**, 665 (1956).
18. H. HARTMANN, H. FISCHER-WASELS: Z. physik. Chem. N. F. **4**, 376 (1956).
19. C. FURLANI: Z. physik. Chem. N. F. **10**, 291 (1957).
20. Á. KISS, J. CSÁSZÁR, L. LEHOTAI: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **9**, 207 (1957). Acta Chim. Hung. Im Druck.
21. L. ORGEL: J. Chem. Soc. London. **1952**, 4756.
22. Á. KISS: Acta Chem. Miner. Physica Univ. Szeged **7**, 119 (1939).
23. Á. KISS, J. CSÁSZÁR, L. LEHOTAI: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **9**, 281 (1957); Acta Chim. Hung. Im Druck.
24. Á. KISS, J. CSÁSZÁR, L. LEHOTAI: Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. **8**, 149 (1956); Acta Chim. Hung. **12**, 49 (1957).
25. L. PAULING: The nature of the chemical bond (New-York) 1939.
26. N. V. SIDGWICK: J. Am. Chem. Soc. **53**, 3225 (1931).
27. Á. KISS, J. CSÁSZÁR, L. LEHOTAI: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **8**, 59 (1956); Acta Chim. Hung. **12**, 73 (1957).
28. J. CSÁSZÁR, E. HORVÁTH, L. LEHOTAI: Acta Phys. Chem. Szeged N. S. **2**, 49 (1956).
29. F. GILDE, M. BÁN: Acta Phys. Chem. Univ. Szeged N. S. **3**, 42 (1957).
30. K. BÖKE: Z. physik. Chem. N. F. **10**, 45, 99 (1957).
31. H. TAUBE: Chem. Rev. **50**, 69 (1952).
32. F. H. BURSTALL, R. J. NYHOLM: J. Chem. Soc. London **1952**, 3570.
33. Y. TANABE, S. SUGANO: J. Phys. Soc. Japan **9**, 753, 766 (1954); **11**, 864 (1956).
34. H. HARTMANN, CH. BUSCHBECK: Z. physik. Chem. N. F. **11**, 120 (1957).
35. H. BETHE: Ann. Phys. (5) **3**, 133 (1929).
36. J. BJERRUM, C. J. BALLHAUSEN, CHR. K. JÖRGENSEN: Acta Chem. Scand. **8**, 1275 (1954).
37. R. FINKELSTEIN, J. H. VAN VLECK: J. Chem. Phys. **8**, 790 (1940).
38. R. SCHLAPP, W. G. PENNY: Repts. Progr. Phys. **42**, 666 (1932).
39. H. HARTMANN, H. L. SCHLÄFER: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. **75**, 648 (1956).
40. TH. DREISCH: Z. Physik. **40**, 714 (1927);
TH. DREISCH, W. TROMMER: Z. physik. Chem. **B37**, 37 (1937);
TH. DREISCH, O. KALLSCHAUER: Z. physik. Chem. **B45**, 19 (1940).
41. H. A. JAHN, E. TELLER: Proc. Roy. Soc. London **A161**, 220 (1937).

THEORY OF LIGHT ABSORPTION OF COMPLEX COMPOUNDS, I.

Problems of Conditions of Symmetry and Types of Bonds in Complexes as Solutes

Á. KISS

(Institute of General and Physical Chemistry, University, Szeged)

Received March 7, 1958

S u m m a r y

On considering the statements of quantum mechanical researches in respect to the formation of hybride terms and to the phenomena of term cuts, the conditions of symmetry of the dissolved complexes of normal or abnormal magnetic moment of the transition elements can be in general, cleared up, on the basis of the phenomena of term cleavage.

At the diamagnetic and paramagnetic complexes, respectively, of really covalent bonds no term cleavage occurs and, respectively, it takes place according to the number of odd

d-electrons present. When the diamagnetism of complexes of electrovalent bond in a strong field is due to the fact that a higher lying term of a side quantum number exceeding zero turns to ground term by a term cut, term cleavage occurs. By this way, absorption curves, in general, lend themselves to clearing up the types of bonds of dissolved complexes.

The aforementioned represent a new field of application of the absorption curves of complexes in researches into the structure of complexes as solutes. The application and verification of the consequences will be discussed in future papers of an experimental and theoretical nature.

ТЕОРИЯ СВЕТОПОГЛОЩЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, I

Установление отношений симметрии и способа связи растворенных комплексов

А. КИШШ

(Институт общей и физической химии Университета, г. Сегед)

Поступило 7 марта 1958 г.

Резюме

С учетом фактов, установленных квантово-механическими исследованиями относительно образования гибридных термов и явлений пересечения термов, вообще можно обнаружить отношения симметрии присутствующих в растворенном состоянии комплексов переходных металлов, обладающих как нормальным, так и аномальным магнитным моментом.

У диа- или парамагнитных комплексов с собственно ковалентной связью расщепление термов отсутствует, или возникает соответственно числу присутствующих нечетных d-электронов. Если диамагнетизм комплексов с электровалентной связью при сильном поле обуславливается тем, что выше лежащий терм, обладающий побочным квантовым числом больше нуля, в результате пересечения термов становится основным термом, тогда наступает расщепление термов. Таким образом кривые поглощения вообще можно ценользовать и при установлении способа связи растворенных комплексов.

Вышесказанное представляет собой новый способ применения кривых поглощения комплексов в исследовании строения присутствующих в растворе комплексов. Применение и проверка выводов являются задачей последующих экспериментальных и теоретических работ.

Prof. Dr. Árpád Kiss, Szeged, Rerrich Béla tér.

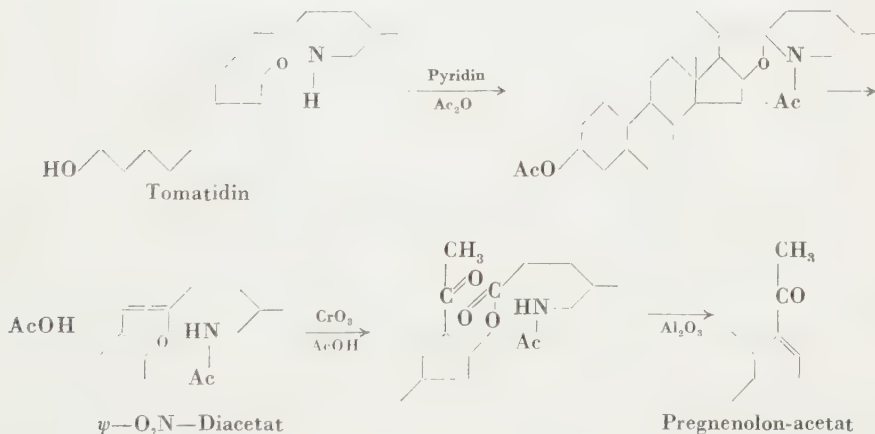
SOLANUM-ALKALOIDE, IV.

P. BITE und P. TUZSON

(Forschungsinstitut für die Pharmazeutische Industrie, Budapest)

Eingegangen am 2. April 1958

Vier Mitteilungen [1, 2, 3, 4] befassen sich mit dem Abbau des Tomatidins, wobei man 116 -*allo*-Pregnen-3 β -ol-20-on-acetat erhält. Die beste Ausbeute ergibt sich bei der Anwendung der Methode von Kuhn, mit welcher der Abbau in folgender Weise verläuft :



Der Unterschied zwischen Tomatidin und Solasodin besteht darin, daß letzteres eine Δ^5 -Doppelbindung besitzt und über einen, vom F-Ring des Tomatidins stereochemisch unterschiedlichen F-Ring verfügt. SATO und Mitarbeiter [5, 6] berichten in zwei Mitteilungen über den Abbau des Solasodins zu Δ^5 ,¹⁶-Pregnadien-3 β -ol-20-on-acetat. Während aber die Ausbeute bei dem Abbau des Tomatidins zu *allo*-Pregnenolonacetat nach Angaben der Literatur 50—80% beträgt, erreichte SATO beim Abbau des Solasodins zu Pregnadienolacetat nur Ausbeuten von unter 20%. Einer von uns [7] benützte anfänglich die KUHN-Methode für Solasodin, wobei sich eine Ausbeute von 35% ergab. Der Abbau des Solasodins mit einer guten Ausbeute stellt daher eine wesentlich

schwerere Aufgabe dar, als der des Tomatidins. Mit Rücksicht auf die Wichtigkeit des Abbaues von Solasodin wurde derselbe gründlich untersucht.

Bei der Anwendung des Verfahrens von KUHN für Solasodin, ist die Isolierung der Zwischenprodukte des Abbaues recht schwierig und kann zu quantitativen Folgerungen über Ausbeuten nicht benützt werden. Bei irgendwelcher Modifizierung der Methode wird jedoch die volle Durchführung des Abbaues (bis zum leicht isolierbaren Dienolonacetat) äußerst langwierig.

Im Gegensatz zu Tomatidin, besteht beim Solasodin zwischen den spezifischen Drehungsvermögen der Grundverbindung und des O,N-Diacetats ein

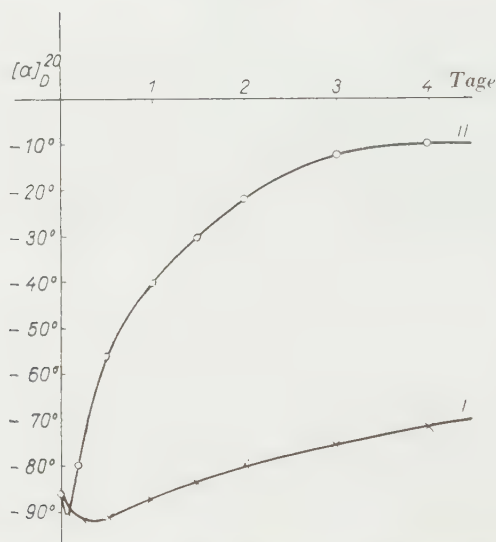


Abb. 1. Änderung der Werte von $[\alpha]_D^{20}$ während der Acetylierung des Solasodins bei 0° (I) bzw. 25° (II)

Unterschied von mehr als 50° [8]. Aus diesem Grunde schien es zweckmäßig, die Acetylierungsreaktion des Solasodins durch Messung des spezifischen Drehungsvermögens zu verfolgen. Aus den bei Siedetemperatur, bei 70°, 25° und 0° aufgenommenen Kurven von Acetylierungen, die in Pyridinlösung mit Essigsäureanhydrid durchgeführt wurden (Abb. 1 und 2), näherte die bei Siedetemperatur erhaltene Kurve am besten dem spezifischen Drehungsvermögen des reinen O,N-Diacetats (letzteres beträgt -42° in dem, zur Acetylierung benützten Gemisch von Pyridin und Essigsäureanhydrid). Die beste Ausbeute ergab der Abbau tatsächlich dann, wenn die mittels Essigsäureanhydrid in Pyridinlösung durchgeführte Acetylierung 2—3 Stunden lang bei Siedetemperatur vorgenommen wurde. Wird die Acetylierung bei 0° oder Zimmertemperatur durchgeführt, so wächst zuerst das spezifische Drehungsvermögen in negativer Richtung, entsprechend der Bildung von O-Acetyl-

solasodin. Acetylierung bei 0° lieferte reines O-Acetyl-solasodin in Ausbeuten über 50%. Dieses Derivat wurde zuerst von ROCHELMAYER [9] durch eine, in Pyridin mit Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur ausgeführten Acetylierung hergestellt. Obwohl keine Angaben über die Ausbeute gegeben wurden, konnte diese mit Rücksicht auf die Kurve des spezifischen Drehungsvermögens keineswegs eine befriedigende sein.

BRIGGS und O'SHEA [8] berichteten über die Darstellung von O,N-Diacetyl-solasodin. Durch eine entsprechende Modifizierung ihres Isolierungsverfahrens erhielten wir das reine Diacetat in einer Ausbeute über 40%. Bei

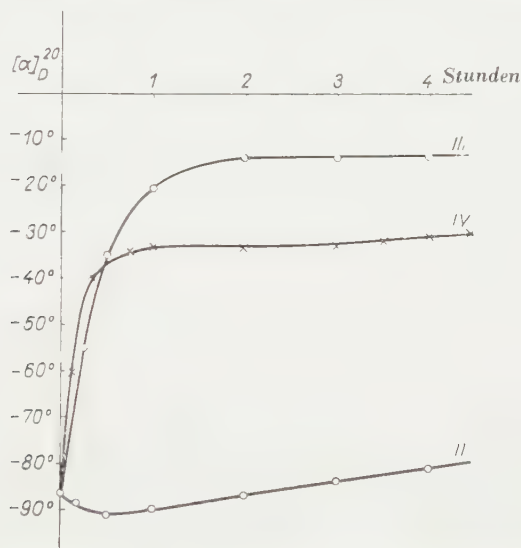


Abb. 2. Änderung der Werte von $[\alpha]_D^{20}$ während der Acetylierung des Solasodins bei 25° (II), 70° (III) bzw. bei Siedetemperatur (IV)

der Bestimmung der optimalen Zeitdauer des Kochens mit Eisessig während der Herstellung des ψ -O,N-Diacetats verfolgten wir wieder die Änderungen des spezifischen Drehungsvermögens (Abb. 3). Unter übrigens gleichen Umständen lieferte der Abbau des Solasodins in dem Falle die größte Menge Pregnadienolonacetat, wenn die Zeitdauer des Kochens mit Eisessig der zum Maximum der Kurve $[\alpha]_D^{20}$ gehörenden Zeit entsprach. Wurde reines O,N-Diacetat einer Isomerisation für die optimale Zeitdauer unterworfen, so ergab sich ψ -O,N-Diacetyl-solasodin in beinahe quantitativer Ausbeute.

Im Falle des Tomatidins bildet sich O,N-Diacetat in einer beinahe theoretischen Menge, während aus Solasodin kein einheitliches Produkt erhalten wird. Ausgehend von reinem O,N-Diacetyl-solasodin, bei optimaler Zeitdauer der Isomerisierung, wurde Pregnadienolonacetat hergestellt. Die auf das Diacetat berechnete Ausbeute des Abbaues war 68%. Dadurch wurde die

Annahme bekräftigt, daß die, im Verhältnis zum Abbau des Tomatidins so niedrige Ausbeute beim Abbau des Solasodins, ausschließlich durch die schlechte Ausbeute der Bildung des O,N-Diacetyl-solasodins hervorgerufen wird.

Im Verlaufe unserer Versuche zur Herstellung des O,N-Diacetyl-solasodins erreichten wir die höchste Ausbeute (65%) mit Keten [10]. Wurde die Acetylierung mit Keten durchgeführt, so stimmte die Ausbeute des Abbaues von Solasodin praktisch mit der des Tomatidinabbaues überein.

Führten wir die Acetylierung mit Keten unter entsprechenden Umständen aus, so erhielten wir bei einer beinahe quantitativen Ausbeute das, bisher noch nicht beschriebene, N-Acetyl-solasodin. Dasselbe Produkt ergab sich in einer theoretischen Ausbeute bei der Hydrolyse des O,N-Diacetyl-solasodins



Abb. 3. Änderung der Werte von $[\alpha]_D^{20}$ beim Kochen mit Eisessig
a) im Falle reines O,N-Diacetats, b) im Falle rohes Diacetats

durch eine methanolische Lösung von Kaliumhydroxyd. Die Acetylierung des N-Acetyl-solasodins durch Essigsäureanhydrid bei 0° in Pyridin führte quantitativ zu O,N-Diacetyl-solasodin, während sich Solasodin unter den gleichen Bedingungen zu O-Acetyl-solasodin umwandelte.

Die Bildung des O,N-Diacetyl-solasodins erfolgt daher bei Acetylierung mit Keten auf dem Weg: Solasodin → N-Acetyl-solasodin → O,N-Diacetyl-solasodin. Bei Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in Pyridin ist dagegen der Bildungsweg: Solasodin → O-Acetyl-solasodin → O,N-Diacetyl-solasodin.

Wendet man N-Acetyl-solasodin als Ausgangsstoff an, so ergibt sich nach den üblichen Stufen des Abbaues (Isomerisation, Oxydation, Abspaltung) Pregnadienolonacetat mit Ausbeute über 20%, infolge der partiellen Acetylierung der freien 3-ständigen OH-Gruppe während der Isomerisation.

Der letzte Schritt des Abbaues von Tomatidin bzw. Solasodin, nämlich die Abspaltung der Nebenkette des Kohlenstoffatoms 16, wird nach Literaturangaben durch Chromatographie oder alkalische Behandlung ausgeführt. Beide Methoden haben wesentliche Nachteile. Unserer Versuchen gemäß findet beim unmittelbaren Kochen des oxydierten Gemisches (das ist ungefähr 95%ige

Essigsäure) die Abspaltung der Nebenkette in einer optimalen Ausbeute statt [11]. Als Nebenreaktion wird zu gleicher Zeit die 3-ständige Acetylgruppe nur in einigen Prozents abgespalten und auch diese Menge kann nach Reacetylierung der Mutterlauge als Pregnadienolon-acetat isoliert werden.

Der Abbau von Solasodanol, das aus Solasodin durch Hydrieren in Eisessiglösung in Gegenwart von Palladiumkatalysator auf Tierkohle hergestellt wurde, lieferte bei einer Ausbeute von 20% das Abbauprodukt des Tomatidins, 1¹⁶-Allopregnen-3 β -ol-20-on-acetat. Dieser Versuch dient daher als ein Beweis der Identität des A, B, C, D Ringes des Solasodins bzw. des Tomatidins (selbstverständlich außer der Doppelbindung Δ^5).

Beschreibung der Versuche

Untersuchung der Acetylierung

Bei der Aufnahme der Kurven des spezifischen Drehungsvermögens wurden die Acetylierungen in Pyridinlösung mit Essigsäureanhydrid durchgeführt, indem 5 g Solasodin in 70 ml Pyridin aufgelöst und mit 20 ml Essigsäureanhydrid versetzt wurden. Die entnommenen Proben wurden mit einem Pyridin-Essigsäureanhydrid-Gemisch desselben Verhältnisses verdünnt.

Untersuchung der Isomerisation

Das rohe bzw. reine O,N-Diacetyl-solasodin wurde in einem zehnfachen Volumen von Eisessig gelöst und gekocht.

O-Acetyl-solasodin

4 ml Essigsäureanhydrid wurden einer auf 0° abgekühlten Lösung von 1 g Solasodin in 14 ml absolutem Pyridin zugegeben. Nach Stehenlassen über 24 Stunden bei 0° wurde das Gemisch in Eiswasser gegossen und das Rohprodukt nach einer Wartezeit von 2 Stunden durch Zugabe von einer konzentrierten Lösung von Natriumcarbonat, in leicht filtrierbarer Form, aus der kolloiden Lösung ausgefällt. Nach Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Exsiccator betrug der Rückstand 1 g. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Methanol: 0,6 g (54%), Schmp. 189–191°. $[\alpha]_D^{20}$ –114° (in Chloroform, c = 2). Mischschmp. mit Solasodin 161–170°. $C_{29}H_{45}O_3N$ (455,66). Ber. CH_3CO 9,43. Gef. CH_3CO 9,2%.

O,N-Diacetyl-solasodin

a) Aus Solasodin mit Essigsäureanhydrid

Eine Lösung von 5 g Solasodin in 70 ml absolutem Pyridin wurde mit 20 ml Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang gekocht, sodann das Gemisch im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz eingengt. Der Rückstand wurde in 200 ml Äther gelöst, bei Zimmertemperatur mit Tierkohle geschüttelt, die ätherische Lösung filtriert und nach Abdestillieren des Äthers der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Ausbeute 2,7 g (44,9%), Schmp. 161–163°. $[\alpha]_D^{20}$ –52° (in Chloroform, c = 3) bzw. –46° (in Eisessig, c = 3).

$C_{31}H_{47}O_4N$ (497,66). Ber. C 74,81; H 9,52; N 2,8. Gef. C 75,15; H 9,6; N 2,9%.

b) Aus Solasodin mit Keten

Eine Lösung von 5 g Solasodin in 100 ml Chloroform wurde mit einer Lösung von 0,05 g p-Toluolsulfonsäure in 5 ml Äthanol versetzt und Ketengas bei Zimmertemperatur 2 Stunden lang mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,35 Mol/St. durch die Lösung geleitet. Nach

Abdestillieren des Chloroforms im Vakuum wurde der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Ausbeute 3,9 g (65%), Schmp. 160—162°. Mit dem unter a) erhaltenen Produkt vermischt, zeigte sich keine Schmelzpunktniedrigung.

c) Aus *N*-Acetyl-solasodin

Eine auf 0° abgekühlte Lösung von 1 g *N*-Acetyl-solasodin in 24 ml absolutem Pyridin wurde mit 4 ml Essigsäureanhydrid versetzt, das Gemisch 24 Stunden hindurch bei 0° stehen gelassen, sodann in Eiswasser gegossen und mit Benzol extrahiert. Nach Auswaschen und Trocknen des Benzolextraktes wurde die Lösung eingengt. Rückstand 1,05 g, Schmp. 156—160°, nach Umkristallisieren aus Aceton: Schmp. 161—163°. Mit dem unter a) bzw. b) erhaltenen Produkt vermischt zeigte sich keine Schmelzpunktniedrigung.

N-Acetyl-solasodin

a) Aus Solasodin mit Keten

Ketengas wurde 1 Stunde lang mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,1 Mol/St. bei 10—12° durch eine Lösung von 10 g Solasodin in 250 ml Chloroform geleitet. Nach Abdestillieren des Chloroforms im Vakuum betrug der Rückstand 11,0 g, Schmp. 189—201°, unlöslich in verdünnter Essigsäure. Aus 20 ml 96% Äthanol umkristallisiert lieferte 1 g des Rohproduktes 0,75 g Substanz von Schmp. 208—210°. $[\alpha]_D^{20} = -47^\circ$ (in Chloroform, $c = 4$).

$C_{29}H_{45}O_3N$ (455,66). Ber. C 76,43; H 9,96; N 3,07. Gef. C 76,24; H 9,73; N 3,8%.

b) Aus *O,N*-Diacetyl-solasodin

Eine Lösung von 2 g *O,N*-Diacetyl-solasodin in 200 ml 5%iger Kaliumhydroxydlösung in Methanol wurde eine Stunde hindurch gekocht, sodann das Gemisch in 500 ml Wasser gegossen, die ausgeschiedene kristalline Substanz abfiltriert und getrocknet. Ausbeute 1,9 g, Schmp. 206—209° (sintert von 196° an). Schmp. aus Methanol umkristallisiert 208—210°. $[\alpha]_D^{20} = -48^\circ$ (in Chloroform, $c = 4$). Die unter a) bzw. b) erhaltenen Produkte vermischt zeigten keine Schmelzpunktniedrigung.

N-Acetyl-tomatidin

Die Lösung von 0,8 g *O,N*-Diacetyl-tomatidin in 80 ml einer 5%igen Kaliumhydroxydlösung in Methanol wurde eine Stunde lang gekocht, sodann das Gemisch in 150 ml Wasser gegossen, die ausgeschiedene kristalline Substanz abfiltriert und getrocknet. Ausbeute 0,66 g, Schmp. 198—205°. Aus Methanol unkristallisiert Schmp. 203—205°.

$C_{29}H_{47}O_3N$ (457,4). Ber. C 76,1; H 10,2; N 3,06. Gef. C 76,3; H 10,07; N 3,2%.

ψ -*O,N*-Diacetyl-solasodin

Eine Lösung von 1,5 g *O,N*-Diacetyl-solasodin in 15 ml Eisessig wurde 40 Minuten hindurch gekocht, dann in Eiswasser gegossen und das erhaltene Gemisch mit Benzol extrahiert. Nach Auswaschen des benzolischen Auszuges wurde das Benzol im Vakuum abdestilliert. Ausbeute 1,38 g, Schmp. 128—132° (sintert von 124° an). Aus Äthylacetat umkristallisiert Schmp. 133—137°. $[\alpha]_D^{20} = -32^\circ$ (in Chloroform, $c = 3$) bzw. -26° (in Eisessig, $c = 3$).

$C_{31}H_{47}O_4N$ (497,66). Ber. C 74,81; H 9,52. Gef. C 75,15; H 9,64%.

Abbau des Solasodins

a) Durch Acetylierung in Pyridin

Eine Lösung von 10 g Solasodin in 140 ml absolutem Pyridin wurde mit 40 ml Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang gekocht, sodann die Lösung im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz eingengt und der Rückstand mit 100 ml Eisessig 2 ¼ Stunden hindurch gekocht.

Ein Gemisch von 60 ml Eisessig und 2 ml Wasser wurde in einen dreihalsigen Kolben gegossen und die Temperatur auf 10—20° eingestellt. Sodann gab man unter ständigem Rühren die vorerwähnte Lösung und zu gleicher Zeit die Lösung von 4 g Chromtrioxyd in 6 ml Wasser und 60 ml Eisessig tropfenweise hinzu. Nach Stehenlassen über eine halbe Stunde wurde das überschüssige Chromtrioxyd mit Äthanol reduziert und die Lösung drei Stunden hindurch gekocht. Nach Abkühlen wurde ein gleiches Volumen Wasser zugegeben und das Gemisch mit Benzol extrahiert, die benzolische Lösung gewaschen, bis zur Gewichtskonstanz eingengt und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 3,2 g $\Delta^{5,16}$ -Pregnadienolon-acetat. Die Mutterlauge wurde bis zur Gewichtskonstanz eingengt, der Rückstand in 20 ml absolutem Pyridin gelöst, sodann mit 20 ml Essigsäureanhydrid versetzt, einen Tag hindurch stehen gelassen, hernach in Wasser gegossen und das wäßrige Gemisch mit Benzol extrahiert. Nach Auswaschen und Einengen der benzolischen Lösung kristallisierte man den Rückstand aus Methanol um. Ausbeute 0,4 g, daher Gesamtausbeute 3,6 g (42%) des $\Delta^{5,16}$ -Pregnadien-3 β -ol-20-on-acetats, Schmp. 171—173°.

b) Durch Acetylierung mit Keten

Es wurde Ketengas mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,35 Mol/St. zwei Stunden lang bei Zimmertemperatur durch eine Lösung von 10 g Solasodin in 250 ml Chloroform geleitet. Nach Abdestillieren des Chloroforms wurde wie unter a) verfahren. Gesamtausbeute 5,2 g (60%), Schmp. 171—173°.

Abbau des O,N-Diacetyl-solasodins

Es wurden 6,0 g O,N-Diacetyl-solasodin in 50 ml Eisessig 40 Minuten lang gekocht und im weiteren wie beim Abbau des Solasodins verfahren. Ausbeute 2,9 g (68%) $\Delta^{5,16}$ -Pregnadienolon-acetat, Schmp. 171—173°.

Abbau des N-Acetyl-solasodins

5,5 g N-Acetyl-solasodin wurden in 50 ml Eisessig 2 Stunden hindurch gekocht, sodann wie beim Abbau des Solasodins verfahren. Ausbeute nach wiederholtem Umkristallisieren 1 g $\Delta^{5,16}$ -Pregnadien-3 β -ol-20-on-acetat, vom Schmp. 172—174°. Mit dem aus Solasodin gewonnenen Pregnadienolacetat vermischt, wurde keine Schmelzpunktniedrigung beobachtet.

Abbau des Tomatidins

Es wurde nach der Mitteilung von KUHN [3] verfahren, die Abspaltung der Seitenkette erfolgte jedoch in der beim Abbau des Solasodins beschriebenen Weise. Ausbeute 66% von Δ^{16} -allo-Pregnen-3 β -ol-20-on-acetat, Schmp. 163—164°.

Abbau des Solasodanols

1 g Solasodanol vom Schmp. 199—202° (gewonnen aus Solasodin durch Hydrierung in Eisessig in Gegenwart von Palladiumkatalysator auf Tierkohle) wurde wie beim Abbau des Solasodins behandelt. Ausbeute 20% von Δ^{16} -allo-Pregnen-3 β -ol-20-on-acetat, Schmp. 164—166°. Mit dem aus Tomatidin erhaltenen Produkt vermischt, zeigte sich keine Schmelzpunktniedrigung.

Verfasser sprechen DR. LAJOS TOLDY für das, ihnen zur Verfügung gestelltes Solasodanol und Frau ESZTER KASZTREINER, für ihre wertvolle Hilfe bei der Durchführung der Versuche ihren aufrichtigen Dank aus.

ZUSAMMENFASSUNG

Die von KUHN für den Abbau des Tomatidins entwickelte Methode wurde beim Solasodin angewandt und die einzelnen Stufen des Verfahrens einer ausführlichen Untersuchung unterworfen. Der Verlauf der Acetylierung und Isomerisation wurde durch die Messung des spezifischen Drehungsvermögens verfolgt. Für die Abspaltung der Seitenkette erwies sich das

unmittelbare Kochen des oxydierten Gemisches nach der Oxydation als das beste Verfahren. Die höchste Ausbeute ergab sich, wenn man den Abbau durch Acetylierung mit Keten ausführte. Es wurden mehrere Zwischenprodukte des Abbaus in reinem Zustande isoliert. Beim Abbau des Solasodanols wurde das Abbauprodukt des Tomatidins erhalten.

LITERATUR

1. Y. SATO, A. KATZ, E. MOSETTIG : J. Amer. Chem. Soc. **73**, 880 (1951).
2. Y. SATO, A. KATZ, E. MOSETTIG : J. Amer. Chem. Soc. **74**, 538 (1952).
3. R. KUHN, I. LÖW : Ber. **85**, 416 (1952).
4. B. CAMERINO, C. G. ALBERTI, A. VERCELLONE : Gazz. chim. ital. **83**, 795 (1953).
5. Y. SATO, H. K. MILLER, E. MOSETTIG : J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5009 (1951).
6. Y. SATO, H. G. LATHAM, E. MOSETTIG : J. Org. Chem. **22**, 1496 (1957).
7. P. TUZSON : Dissertation zur Erlangung des Dokortitels der chemischen Wissenschaften, Budapest, 1954.
8. L. H. BRIGGS, T. O'SHEA : J. Chem. Soc. **1952**, 1654.
9. H. ROCHELMAYER : Arch. Pharm. **277**, 329 (1939).
10. P. BITE, P. TUZSON : Ung. Patentanmeldung GO-581.
11. P. BITE, P. TUZSON : Ung. Pat. 144 231.

SOLANUM ALKALOIDS, IV.

On the Degradation of Solasodine, I.

P. BITE and P. TUZSON

(Research Institute of the Pharmaceutical Industry, Budapest)

Received April 2, 1958

Summary

On applying the Kuhn method for the degradation of tomatidine in the case of solasodine, the single steps were subjected to a thorough investigation. Acetylation and isomerisation were followed by the determination of the specific rotatory power. Subsequent to oxidation, the direct boiling of the oxidized mixture proved to be the best way for the cleavage of the side chain. Degradation gave the highest yields when acetylation was carried out by ketene. Several intermediates of the degradation process were isolated in a pure state. At the degradation of solasodanol, the degradation product of tomatidine was obtained.

АЛКАЛОИДЫ РОДА SOLANUM, IV.

О разложении соласодина, I.

П. БИТЕ и П. ТУЖОН

(Исследовательский институт фармацевтической промышленности, г. Будапешт)

Поступило 2 апреля 1958 г.

Резюме

Метод Куна для разложения томатицина авторы применяли к соласодину и детально изучали отдельные ступени данной реакции. За ацелированием и изомеризацией следили определением удельной способности вращения. После окисления для разрыва боковой цепи самым удобным оказалось непосредственное кипячение окисленной смеси. Разложение дает самый лучший выход в случае ацелирования кетеном. Авторам удалось изолировать в чистом виде несколько промежуточных соединений. При разложении соласоданола получили продукт разложения томатицина.

Dr. Pál BITE	}	Budapest VII. Rottenbiller u. 26.
Dr. Pál Tuzson		

SOLANUM-ALKALOIDE. V. ÜBER DEN ABBAU DES SOLASODINS, II.

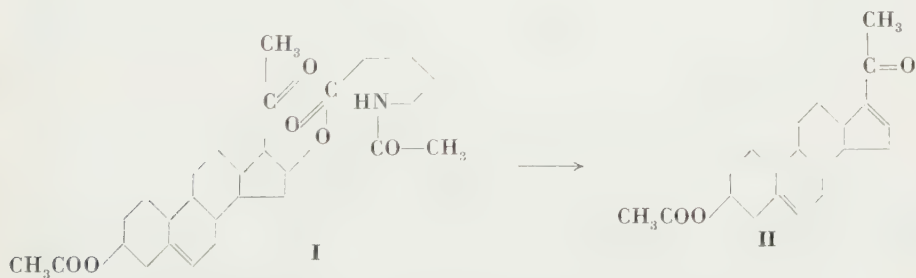
GY. MAGYAR, K. LÉNARD und P. TUZSON

(Forschungsinstitut für die Pharmazeutische Industrie, Budapest)

Eingegangen am 2. April 1958

Wir beschäftigen uns mit den Aglykonen der Solanum-Alkaloide seit 1951 mit der Zielsetzung, um uns für Steroidhormon-Halbsynthesen geeignete Ausgangssubstanzen zu sichern [1]. Zuerst wurde das Tomatidin verschiedenen Untersuchungen unterworfen und sein Abbauprodukt, das 1^{16} -*allo*-Pregnenolon-acetat führte uns erfolgreich zum Progesteron [2]. Es tauchte jedoch schon beim Beginn dieser Versuche der Gedanke auf, daß die endgültige Lösung des Problems nicht durch das, der 5 α -Reihe angehörende gesättigte Tomatidin, sondern durch ein Analogon des Diosgenins, nämlich über das Solasodin erreichbar sei. Die Akklimatisierung der in Frage kommenden Solanumarten, insbesondere die des *S. ariculare* sicherte uns eine reichliche Quelle des Solasodins [3].

Im Laufe des acetolytischen Abbaues bedeutet die Zersetzung des 3-acetyl-16-(γ -methyl- δ -acetamino)-valeroyl Derivates von 1^5 -Pregnen-3 β , 16 β -diol-20-on (I), das nach der Acetylierung mittels Chromsäure gewonnen wird, einen erfolgreichen Schritt. Während dieser Zersetzung bildet sich 1^5 16-Pregنادien-3 β -ol-20-on-acetat (II).



Diese Reaktion besteht im wesentlichen darin, daß die aus den Ringen E—F des Solasodins gebildete lange Estergruppe als Acetamino-iso-capron-säure vom Molekül abgespalten wird, wobei eine neue Doppelbindung 4^{16} entsteht.

Nach der einzigen Literaturangabe über den Abbau des Solasodins wurde diese Stufe von SATO und Mitarbeitern [4] durch Kochen mit methanolischer Kalilauge durchgeführt, also ähnlich wie beim Abbau des Tomatidins [5].

Diese Methode ist jedoch verlustreich, weil bei Verseifung von Δ^{16-20} -Ketosteroiden mit alkoholischer Lauge auch 16-Alkoxy-20-ketosteroide als Nebenprodukte entstehen [6].

Zuerst führten wir den Abbau der genannten »Dioson«-Form* mittels der beim Tomatidin gut bewährten Behandlung mit zu Pulver gelöschtem Kalk durch, wobei befriedigende Ergebnisse erzielt wurden. Im Falle von Betriebsarbeit würden aber durch die erforderliche große Menge des Benzols und durch den hohen Volumenbedarf besondere Schwierigkeiten entstehen.

Der in der Chemie der Sterine schon längst bekannte thermische Zersetzung erwies sich als erfolgreich. Dieses Verfahren wurde durch WIELAND und Mitarbeitern zur Darstellung von Δ^{11} -Cholensäuren aus den entsprechenden 12α -Oxyverbindungen benützt, u. zw. zuerst durch Abspaltung von Wasser aus den freien OH-Derivaten [8] und später durch die Darstellung der Acetaten [9]. Die thermische Zersetzung verläuft noch leichter, wenn man Benzoesäure aus Benzoaten bei 320° unter einem Druck von 12 mm Hg abspaltet [10]. In gewissen Fällen [11] bewährten sich auch die Anthrachinon- β -carbonsäureester (300° , 0,05 mm Hg) sehr gut.

Es schien lohnend, die thermische Zersetzung auch bei der Verarbeitung des »Diosons« heranzuziehen. Der Acetamino-isocaprinsäureester des 16-Oxy-pregnenderivates lieferte nach einem 45 Minuten langen Erwärmen auf 160° Pregnadienolon-acetat mit guten Ausbeuten, indem auf das Ausgangssolasodin berechnet, 40,6% erreicht wurden.

Die Ausbeute vermindert sich durch Erhöhen oder Herabsetzen der Zersetzungstemperatur bzw. durch Verlängerung der Zeitdauer. So erhielten wir eine Ausbeute von nur 25% bei einer bei 180 — 190° durchgeführten Pyrolyse, während eine Erwärmung von 2 Stunden bei 100° , eine Ausbeute von 31%, bei 160° dagegen eine von 30% ergab. Es ist besonders günstig, daß die Zersetzung bei gewöhnlichem Druck durchführbar ist. Die Anwendung von Vakuum bietet gar keine Vorteile.

Bei der Untersuchung des Abbaues des Solasodins wurden auch die Anwendungsmöglichkeiten von höheren Fettsäuren (statt Acetylierung) studiert, wobei wir $\Delta^{5,16}$ -Pregnadienolon-propionat mit einer überraschend guten Ausbeute erhielten. In diesem Falle wurde die Acylierung in Gegenwart von Pyridin mit Propionsäureanhydrid durchgeführt, sodann das isolierte, jedoch ungereinigte O,N-Dipropionyl-solasodin in bekannter Weise durch Kochen in Essigsäure isomerisiert. Es erschien überflüssig, die Isomerisation mit Pro-

* Name der, beim acetolytischen Abbau des Diosgenins als Oxydationsprodukt erhaltenen analogen Verbindung. Ein Unterschied besteht nur darin, daß das Dioson statt Acetamino-iso-caprinsäure eine Acetoxy-iso-caprinsäuregruppe enthält.

pionsäure auszuführen, da das Kochen in Eisessig keine Umesterung verursachte. Nach erfolgter Oxydation wurde das Produkt durch Pyrolyse verarbeitet. Die Ausbeute an Pregnadienolon-propionat, auf Solasodin berechnet, betrug 49%. Die Substanz mit Pregnadienolon-acetat vermischt, zeigte eine Schmelzpunktserniedrigung von 12°. Es wurde versucht, die Acylierung mit n-Buttersäureanhydrid durchzuführen, die Ausbeute an Pregnadienolonbutyrat als Abbauprodukt war jedoch wesentlich ungünstiger (34%).

Um die Ausbeute des Solasodinabbauproduktes zu erhöhen, wurde in unseren weiteren Versuchen die Isomerisation des acylierten Produktes statt der gewöhnlichen Methode — durch Kochen in essigsaurer Lösung — mit solchen Verfahren durchgeführt, die bei der Umwandlung von Steroid-Sapogeninen zu Pseudosapogeninen angewendet werden [12]. Die Ausbeuten verminderten sich jedoch um einige Prozente, falls die Isomerisation durch Pyridinchlorhydrat, konzentrierte Salzsäure oder aber Methylaminchlorhydrat katalysiert wurde.

Wir versuchten auch, Solasodin durch p-Toluolsulfochlorid zu acylieren. Obwohl es uns gelang, das bisher noch nicht beschriebene Solasodin-p-tosylat zu isolieren, blieben alle Abbauprobe dieser Verbindung erfolglos.

Beschreibung der Versuche

1. Abbau durch Kalk

Gut ausgebrannter, »fettiger« Kalk wurde mit wenig Wasser so lange gelöscht, bis die größeren Stücke größtenteils zu Pulver zerfielen und die entstandene Wärme den Wasserüberschuss verdunstete. Nach Sieben (80—100 Maschen) wurde die Substanz von 90—100% Ca(OH)_2 -Gehalt unter Luftausschluß aufbewahrt.

Die Lösung von I, gewonnen durch Abbau von 10 g Solasodin, in 1200 ml Benzol wurde 5 Stunden hindurch mit 500—600 g zu Pulver gelöschtem Kalk gerührt, sodann die Flüssigkeit abgesaugt und der Kalk mit 6×200 ml Benzol gewaschen. Die beinahe farblose benzolische Lösung wurde eingengt und die letzten Spuren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck beseitigt. Der teils kristalline Rückstand wurde aus 65—70 ml heißem Methanol umkristallisiert. Nach Stehenlassen übernacht bei 0°, schieden nadelartige Kristalle des Pregnadienolonacetates aus, die abfiltriert und mit 2×4 ml eiskaltem Methanol ausgewaschen wurden. Nach Trocknen bei 70°: 3,2—3,4 g, Schmp. 171—172°. $[\alpha]_D^{20} = -34,1^\circ$ (Äthanol, c = 0,5). Die auf Solasodin berechnete Ausbeute betrug 37—38%.

2. Thermische Zersetzung

Der nach Oxydieren von 5 g Solasodin erhaltene benzolische Extrakt wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand 45 Minuten hindurch bei 160° gehalten. Die Temperatur des Ölbadetes betrug 180—190° (bei Verarbeitung größerer Mengen wurde das Gemisch während des Erhitzens gerührt). Der Reaktionsbeginn war durch eine teilweise Sublimierung des gebildeten Pregnadienolonacetates bzw. durch seine kristalline Ausscheidung an den kälteren Oberflächen des Kolbens leicht erkennbar. Nach dem Erhitzen wurde das dunkel gefärbte, ölige Produkt auf etwa 80° abgekühlt, sodann 9 ml Methanol unter ständigem Rühren zugesetzt, worauf die Lösung erstarrte. Nach Stehenlassen über einige Stunden im Eisschrank, wurde die ausgeschiedene Substanz abfiltriert und mit $2 \times 1,5$ ml eiskaltem Methanol gewaschen. Ausbeute nach dem Trocknen: 1,75 g (40,6%), Schmp. 172—174°.

Die Mutterlauge wurde zur Trockne eingedampft, der ölige Rückstand mit einer gleichem Gewichtsmenge Methanol aufgenommen und mit einem dreifachen Volumen Äther

verdünnt. Nach Schütteln des Gemisches mit einem gleichen Volumen von 8%igen Salzsäure, die in fünf Anteilen angewendet wurde, folgte das Waschen der oberen Phase mit einer NaHCO_3 -Lösung, sodann mit Wasser. Das Produkt wurde über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Durch Auflösen des erhaltenen dunklen Öles in einer gleichen Menge von Methanol und Aufbewahren bei 0° ergab sich noch etwas Pregnadienolon-acetat, das nach einmaligem Umkristallisieren eine mit der des ersten Produktes übereinstimmende Qualität aufwies. Die Ausbeute wurde dadurch mit 1—2% erhöht.

3. $\Delta^{5,16}$ -Pregnadien-3 β -ol-20-on-propionat

Eine Lösung von 5 g Solasodin (Schmp. 191—194°) in einem Gemisch von 70 ml wasserfreiem Pyridin und 20 ml Propionsäureanhydrid wurde drei Stunden hindurch auf dem Ölbad gekocht. Nach Abdestillieren des Pyridins und des überschüssigen Propionsäureanhydrids unter vermindertem Druck, trocknete man den Rückstand auf einem Ölbad von 110° nicht übersteigender Temperatur ein. Das Produkt wog 6,8 g. Dieses rohe O,N-Dipropionyl-solasodin wurde in 50 ml Eisessig gelöst und $\frac{3}{4}$ Stunden hindurch gekocht, sodann die isomerisierte Propionatlösung unter ständigem Rühren bei Zimmertemperatur innerhalb 15 Minuten mit 2 g Chromsäureanhydrid oxydiert. Das Gemisch wurde noch eine Stunde hindurch bei Zimmertemperatur gehalten, dann aber der Überschuß des Oxydationsmittels durch Zugabe von 1 g Natriumhydrogensulfid beseitigt, die Lösung mit einer gleichen Menge Wasser versetzt, in mehreren Anteilen (2×250 , 1×200 , 1×100) mit einer Gesamtmenge von 800 ml Benzol geschüttelt, die benzolische Lösung mit NaHCO_3 und mit Wasser bis zur Neutralität gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Gewicht des Destillationsrückstandes betrug 6 g.

Der Rückstand wurde durch thermische Zersetzung zerlegt, indem man ihn auf dem Ölbad 45 Minuten hindurch bei 160° hielt, dann aber zu der noch heißen, öligen Substanz rasch 10—11 ml Methanol zusetzte und das Gemisch eine Stunde hindurch bei Zimmertemperatur, später bei 0° stehen ließ.

Das kristalline Produkt wurde abfiltriert, mit 4×1 ml eiskaltem Methanol gewaschen und bei 60—70° getrocknet. Ausbeute 2,15 g (auf Solasodin berechnet 48%), Schmp. 172—174°. Durch die vorangehend beschriebene Methode können aus der Mutterlange noch weitere 0,05 g Propionat von guter Qualität gewonnen werden, wodurch sich die Gesamtausbeute auf 49,3% erhöht.

Zur Analyse wurde die Substanz einer wiederholten Umkristallisierung aus Methanol unterworfen. 1 g Propionat löst sich in 50 ml heißem Methanol. Schmp. 176—178°. Mit Pregnadienolon-acetat vermischt zeigte sich eine Schmelzpunktniedrigung von 12°. $[\alpha]_D^{20} = -31,4$ (abs.-Äthanol, c = 0,5).

$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_3$ (370,51). Ber. C 77,78; H 9,25. Gef. C 77,55; 77,85; H 9,24; 8,94%.

4. $\Delta^{5,16}$ -Pregnadien-3 β -ol-20-on-butytrat

Eine Lösung von 3,5 g Solasodin in 50 ml Pyridin wurde mit 12,5 ml Buttersäureanhydrid versetzt und das Gemisch 3 Stunden hindurch auf einem Ölbad von 160—165° gekocht, dann bei einem Druck von 12 mm und einer Ölbadtemperatur von höchstens 130° zur Trockne eingedampft. Das rückständige 4,9 g dicke Öl wurde in 35 ml Eisessig gelöst, durch Kochen $\frac{3}{4}$ Stunden hindurch isomerisiert, sodann abgekühlt und wie folgt oxydiert. Eine Lösung von 1,4 g Chromsäureanhydrid in wenig Wasser wurde mit 21 ml Eisessig vermischt und in einen Tropftrichter gebracht, während die Eisessiglösung der Substanz in einem anderen Trichter aufbewahrt wurde. Dann ließ man die beiden Lösungen bei Zimmertemperatur innerhalb 10 Minuten in den unten stehenden und 21 ml Eisessig enthaltenden Oxydationskolben eintropfen. Nach einer Stunde wurde das überschüssige Oxydationsmittel mit NaHSO_3 oder aber mit etwas Methanol zersetzt, das ganze Gemisch in eine gleiche Menge Wasser gegossen, mit Benzol geschüttelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der nach dem Destillieren erhaltene Rückstand von 4,1 g wurde in bekannter Weise einer thermischen Zersetzung unterworfen, dann noch warm mit 10 ml Methanol aufgenommen und zuerst bei Zimmertemperatur, später im Eisschrank stehen gelassen. Ausbeute 1,11 g Pregnadienolon-butytrat (34%), Schmp. 138—143°. Aus 16 ml Methanol umkristallisiert 0,84 g, Schmp. 146—148°. Weitere Umkristallisierungen beeinflussten den Schmelzpunkt nicht mehr. $[\alpha]_D^{20} = -18,2^\circ$ (abs. Äthanol, c = 0,5).

$\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_3$ (384,54). Ber. C 78,08; H 9,43. Gef. C 78,20; 78,14; H 9,48; 9,39%.

5. Solasodin-O-tosylat

Eine Lösung von 5 g Solasodin (Schmp. 197—199°) in 90 ml Pyridin wurde mit 10 g. in 40 ml Pyridin gelöstem p-Toluolsulfonchlorid versetzt. Das Gemisch erwärmte sich ein wenig und nach einigen Minuten schied etwas Niederschlag aus. Bei Stehenlassen von anderthalb Tagen ergaben sich beim Filtrieren 1,9 g Solasodinchlorhydrat.

Das Filtrat wurde in Wasser gegossen, etwas Ammoniak zugegeben, die ausgeschiedene Substanz filtriert und mit ammoniakhaltigem Wasser, sodann mit reinem Wasser gewaschen. Ausbeute 3,6 g, Schmp. 150—190°. Nach Auflösen in 180 ml Methanol und Zugabe von 20 ml Wasser ließ man die Substanz bei 0° stehen, worauf 2,2 g kristallines Produkt von Schmp. 210—215° erhalten wurde.

Die weitere Reinigung erfolgte aus Aceton, indem 1,6 g Substanz in 700 ml Aceton aufgenommen, die unlöslichen Teile durch Filtrieren beseitigt und die Lösung auf ein Drittel des Anfangsvolumens eingeengt wurde. Bei 0° ergaben sich 0,76 g Substanz vom Schmp. 212—215°. Nach dreimaligem Wiederholen dieser Reinigung änderte sich der Schmelzpunkt des Produktes nicht mehr (218—221°). Unter dem Mikroskop wies die Substanz homogene, schräg abgeschnittene, lange Nadelkristalle auf. Das Drehungsvermögen der Substanz war in einer 1%igen Lösung unbestimmbar niedrig.

Zur Analyse wurde das Produkt bei 110° unter vermindertem Druck (0,2 mm) 8 Stunden hindurch getrocknet.

$C_{34}H_{46}O_4NS$ (567,8). Ber. C 71,92; H 8,70; N 2,46; S 5,64%. Gef. C 71,46; 71,36; H 8,87; 8,93; N 2,90; 2,87; S 5,10%.

ZUSAMMENFASSUNG

In Verbindung mit dem acetolytischen Abbau des Solasodins wurde von Verfassern die Verarbeitung des oxydierten Produktes durch Adsorption mit gelöschtem Kalk bzw. durch thermische Zersetzung untersucht. Es wurde aus Solasodin das $\Delta^{15,16}$ -Pregnadienolon-propionat- und -butyrat, bzw. das Solasodin-tosylat hergestellt.

LITERATUR

1. P. TUZSON: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **5**, 78 (1954);
P. TUZSON: Dissertation, Budapest, 1954.
2. P. TUZSON, GY. BULCSU, L. KERTÉSZ: Ung. Pat. 142 971.
3. P. TUZSON, Z. KISS: Ung. Patentanmeldung GO-334.
4. Y. SATO, H. K. MILLER, E. MOSETTIG: J. Am. Chem. Soc. **73**, 5009 (1951).
5. Y. SATO, A. KATZ, E. MOSETTIG: J. Am. Chem. Soc. **73**, 880 (1951); **74**, 538 (1952).
6. D. K. FUKUSHIMA, T. F. GALLAGHER: J. Am. Chem. Soc. **73**, 196 (1951).
7. P. TUZSON, L. KERTÉSZ: Ung. Pat. 142 738.
8. H. WIELAND, F. J. WEIL: Z. physiol. Chem. **80**, 287 (1912);
H. WIELAND, H. SORGE: *ibidem* **98**, 62 (1916).
9. H. WIELAND, W. KAPITEN: Z. physiol. Chem. **212**, 269 (1932).
10. A. LARDON, P. GRANDJEAN, J. PRESS, H. REICK, T. REICHSTEIN: Helv. Chim. Acta **25**, 1444 (1942).
11. J. V. EUW, A. LARDON, T. REICHSTEIN: Helv. Chim. Acta **27**, 821 (1944);
A. LARDON, T. REICHSTEIN: *ibidem* **28**, 1420 (1945).
12. C. L. HEWETT: Deutsches Patent 957 481.

SOLANUM ALKALOIDS, V.
On the Degradation of Solasodine, II.

GY. MAGYAR, K. LÉNÁRD and P. TUZSON
(Research Institute of the Pharmaceutical Industry, Budapest)

Received April 1, 1958

S u m m a r y

In connection with the acetolytic degradation of solasodine, the processing by adsorption by slaked lime and heat decomposition of the oxidized product, respectively was studied. Starting from solasodine, $\Delta^{5,16}$ -pregnadienolone propionate and butyrate, as well as solasodine tosylate were prepared.

АЛКАЛИДЫ РОДА SOLANUM, V.
О разложении соласодина, II.

ДЬ. МАДЬЯР, К. ЛЕНАРД и П. ТУЖОН
(Исследовательский институт фармацевтической промышленности, г. Будапешт)

Поступило 1 апреля 1956 г.

Р е з ю м е

В связи с ацетолитическим разложением соласодина авторы изучали обработку окисленного продукта путем адсорпции на гашеной извести т. е. терморазложения. Из соласодина удалось им получить пропионат и бутират $\Delta^{5,16}$ — прегнендиенолона, а также тозилат соласодина.

György MAGYAR	}	Budapest, VII. Rottenbiller u. 26.
Kató LÉNÁRD		
Dr. Pál TUZSON		

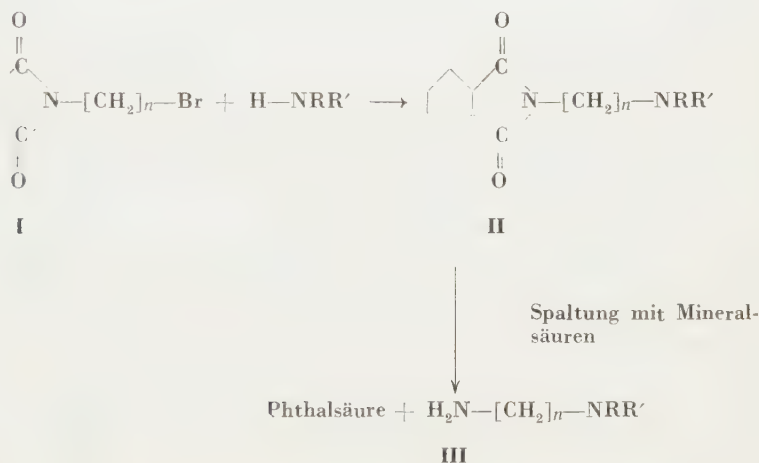
ÜBER REAKTIONEN IN POLYAMINSYNTHESEN MIT PHTHALIMINOALKYLHALOIDEN. I.

K. KÖRMENDY

(Institut für Organische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 25. April 1958

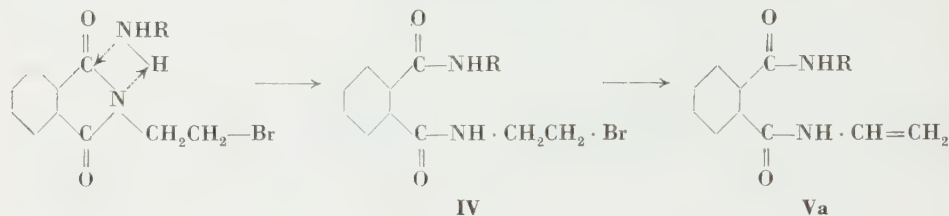
ω -Phthaliminoalkylhaloide (I) ergeben bekanntlich mit primären und sekundären aromatischen, aber auch mit sekundären aliphatischen Aminen einseitig phthaloylierte α - ω -Diamine (II), die in der GABRIELschen Synthese benutzt werden (GABRIEL [1], NEWMAN [2]) :



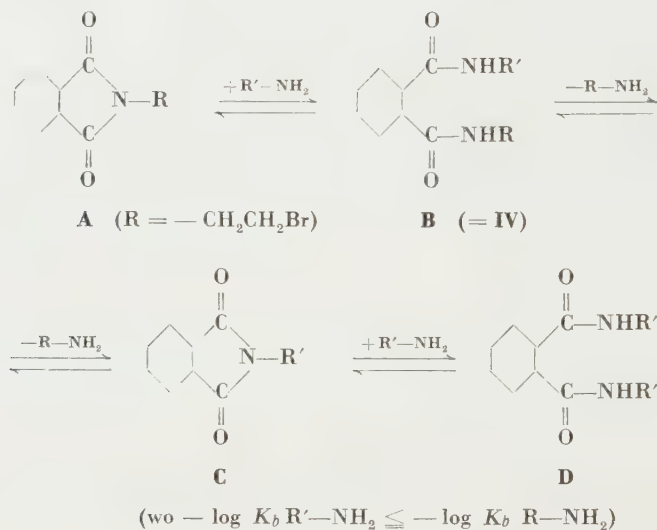
Primäre aliphatische Amine sind zu dieser Umsetzung weniger geeignet. Zwar konnte N-Piperidino-N,N'-diäthylen-triamin aus N-Piperidino-äthylen-diamin und Bromäthyl-phthalimid aufgebaut werden (v. BRAUN [3]), aber in nur verschwindender Ausbeute. Spermin entsteht ebenfalls in nur kleiner Ausbeute aus Putrescin und Brompropylphthalimid in der Säurespaltung des Reaktionsproduktes (WREDE, FANSELOW und STRACK [4]), während das diskundäre Amin N,N'-Dimethylputrescin mit Brompropylphthalimid in leidlicher Ausbeute N,N'-Dimethylspermin liefert.

Der Unterschied ist nach RISTENPART [5] dem Umstand zuzuschreiben, daß das primäre Amin von dem Phthaliminoalkylhaloid vornehmlich N-acyliert

und nicht N-alkyliert wird, wodurch dann die, während der Reaktion erfolgende Bromwasserstoffabspaltung eine einfache Eliminierungsreaktion des Bromalkylrestes darstellen soll:



SPRING und WOODS [6] formulieren diese N-Acylierung als eine Transamidierung gemäß



wo die Struktur des Transamidierungsproduktes durch die relativen Basizitäten des bereits phthaloylierten und des sich mit diesem umsetzendenamins bestimmt bleibt. Es zeigt sich allerdings, daß das Phthaloylalkylhaloid ein Amin immer davon abhängig N-acyliert oder N-alkyliert, ob die Aminogruppe des letzteren sterisch ungeschützt oder abgedeckt ist. Denn z. B. Diäthylamin ($-\log K_b$ 2.90) ergibt mit Phthaloyliminoäthylbromid das N-Alkylierungsprodukt II, während das schwächer basische Äthylamin ($-\log K_b$ 3.25) vornehmlich N-Acylierung zu B bzw. IV erleidet.

So konnten in eigenen Versuchen mit dem am Stickstoff fast unbehinderten Benzylamin, wie auch mit dem immer noch wenig behinderten Isopropylamin oder Cyclohexylamin in der Reaktion mit Phthaliminoäthyl-

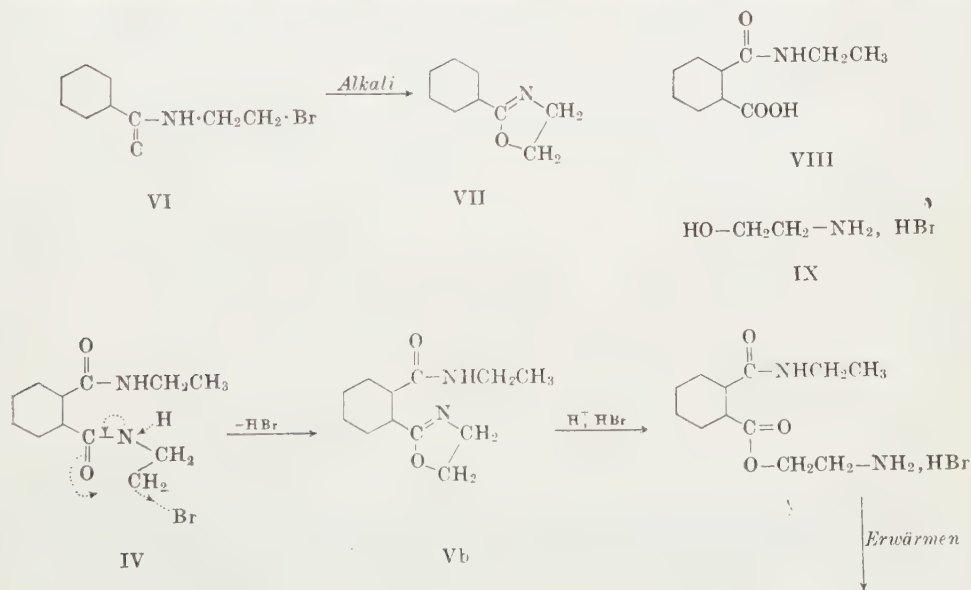
bromid nur N-Acylierung, mit dem stark behinderten tert.-Butylamin dagegen nur N-Alkylierung erhalten werden:

Erzielte Maximalausbeuten in Prozenten

Phthaliminoäthylbromid 0,1 Mol	N-Acylierung		N-Alkylierung	
	Diamid B	Imid C	Diamid D	Diamin
Benzylamin 0,1 Mol	77,6% Umkrist. →			
Isopropylamin (in Überschuß)	50% Erwärmen →	←	20% Erwärmen	
Cyclohexylamin 0,1 Mol	Nicht isolierbar	40%		
tert.-Butylamin 0,2 Mol				64%

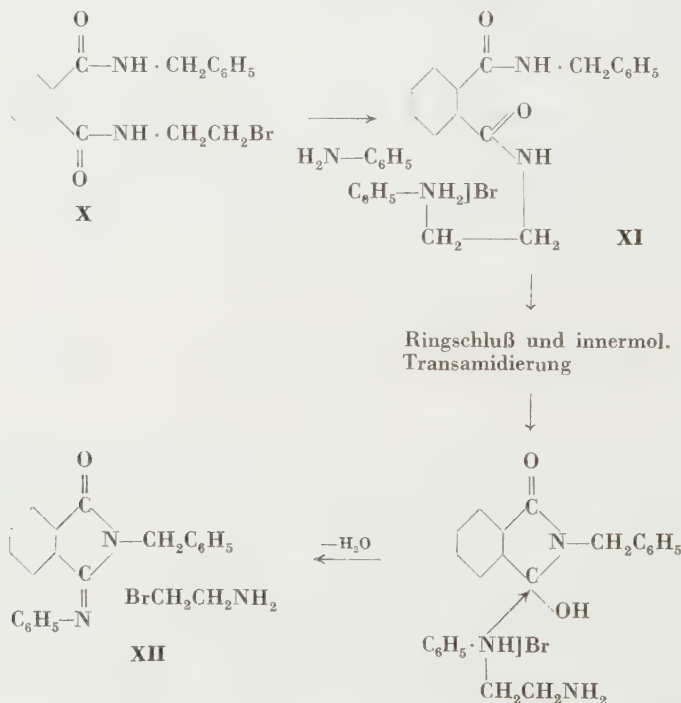
Daß primäre aliphatische Amine mit Phthaliminoalkylhaloiden infolge N-Acylierung keine Polyamine des Typs II bilden, erklärt sich eindeutig in der Neigung solcher Acylierungsprodukte Halogenwasserstoff innermolekular abzuspalten und dadurch der N-Alkylierung des noch vorhandenen freien Amins endgültig aus dem Wege zu gehen.

Nun berichtet bereits GABRIEL [7], daß β -Bromäthylbenzamid (VI) in hinreichend alkalischem Medium in Phenylloxazolin (VII) übergeht. RISTENPART meinte das aus Äthylamin mit Phthaliminoäthylbromid erhältliche Umsetzungsprodukt als ein N-Äthyl-N'-vinyl-phthalsäurediamid (Va) formulieren zu dürfen, denn er fand bei der Hydrolyse des Produktes mit konz.

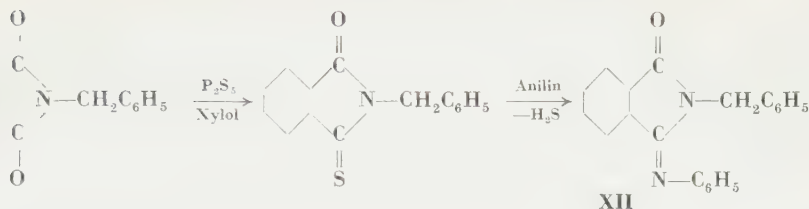


Bromwasserstoffsäure und anschließender Alkalisierung des Reaktionsgemisches in der basischen Fraktion Äthylamin und Äthylenimin. Unter solchen energischen Bedingungen ist jedoch das Äthylenimin ein sekundäres Abwandlungsprodukt. Das aus Äthylamin und Phthaliminoäthylbromid erhältliche Reaktionsprodukt erweist sich nämlich eindeutig als Oxazolin-derivat **Vb**, indem es sich in 1 Äquiv. kalter Bromwasserstoffsäure glatt auflöst, wo dann das Aminoestersalz bei gelindem Erwärmen der Lösung zu 1 Mol Halbäthylamid der Phthalsäure (**VIII**) und 1 Mol Cholamin (**IX**) zerfällt, die erst in mehr konzentrierter Säure in die von RISTENPART isolierten Verbindungen übergehen.

Der Weg, der die Polyaminbildung in der Reaktion des Phthaliminoalkylhaloids mit den recht basischen primären aliphatischen Aminen verlegt, besteht somit in der N-Acylierung eines Mol Amins und anschließendem Oxazolinringschluß des gemischten Diamids **IV** zu **Vb**. Die weniger basischen aromatischen Amine, ja selbst Benzylamin, werden von dem gemischten Diamid zwar N-alkyliert, doch läßt sich ein Polyaminsalz auch hier nicht isolieren, denn eine anschließende Abspaltung von Bromäthylamin führt zu Phthalamidinen:



Diese Formulierung der Reaktion stützt sich auf die Identität der erhaltenen Phthalamidine mit den nach REISSERT und HOLLE [10] aus den entsprechenden N-Benzylthiophthalamiden gewonnenen Produkten:



Die Phthalamidinstruktur dieser Produkte ergibt sich außerdem ganz eindeutig aus ihrer Hydrolyse zu 1 Mol Benzylphthalimid und 1 Mol des primärenamins, ferner aus der glatten Aufnahme von 1 Mol katalytisch erregten Wasserstoffs unter Bildung eines nicht mehr leicht hydrolysierbaren farblosen Dihydroderivats. Das aus N-Benzyl-phthalimid mit Anilin erhaltene Phthalamidin ist nämlich gelb, während das mit α -Naphthylamin erhaltene — infolge starker Erweiterung des Konjugationssystems — schon orangerot ist. Nur das mit Benzylamin erhaltene Phthalamidin ist farblos, da die Benzylgruppe die Konjugation nicht erweitert.

Sofern also in dem komplizierten Reaktionsgemisch, die man beim Erwärmen eines gemischten Phthalsäurediamids vom Typ X mit einem Amin erhält, überhaupt Polyamin entsteht, so bildet sich dieses anscheinend ausschließlich durch direkte Alkylierung des Amins mit dem vorübergehend freigewordenen Bromäthylamin. Ja man wird immer mit etwas Polyaminbildung rechnen müssen, wenn das gemischte Diamid IV oder X mit einem Amin in Reaktion gebracht wird, das die schwächer basische Bromäthylamin-Gruppe von der Phthalsäure in irgendeiner Form (z. B. durch Heranbildung eines Imids von Typ C) abzuspalten vermag. Es läßt sich zeigen, daß das bei der Reaktion des β -Bromäthyl-phthalimids mit tert.-Butylamin entstehende N-tert.-Butyläthylendiamin in leidlicher Ausbeute, durch direktes Umsetzen des Bromäthylamins mit tert.-Butylamin erhalten werden kann.

Die Polyaminbildung steigt daher mit anwachsender Bromäthylaminabsplattung in den obigen Reaktionen und kann durch Erwärmen des Reaktionsgemisches erheblich gefördert werden.

Beschreibung der Versuche

N-Äthyl-N'- β -bromäthyl-phthalsäurediamid (IV, R = C₂H₅)

(3, verbessertes Verfahren)

Eine in 120 ml warmen Alkohol bereitete Lösung von 25,4 g (0,1 Mol) N-Bromäthylphthalimid wurde unter Verhütung des Kristallisierens vorsichtig abgekühlt, dann mit 0,11 Mol Äthylamin (in 30%iger wäßriger Lösung) versetzt und in Eis gestellt. Nach 1 Stunde wurde das Kristallisat abfiltriert (und möglichst sogleich weiter verarbeitet). Aus Benzol oder Alkohol umgelöst: Schmp. 127°, Ausbeute 10—15 g.

N-Benzyl-N'-β-bromäthyl-phthalsäurediamid (IV, R = CH₂C₆H₅)

Eine lauwarne Lösung von 25,4 g (0,1 Mol) N-Bromäthyl-phthalimid in 40 ml Alkohol wurde mit in 50 ml kaltem Alkohol gelösten 10,7 g (0,1 Mol) Benzylamin versetzt und nach einigen Minuten in Eis gestellt. Nach zwei Stunden wurde das Kristallisat abfiltriert und aus wäßrigem Alkohol umgelöst: flache Nadeln vom Schmp. 138—139°, Ausb. 25 g.

C₁₄H₁₄O₂N₂Br (242,19). Ber. N 7,75. Gef. N 8,01; 7,90%.

Mehrfaches Umkristallisieren bewirkte allmähliche Zersetzung (Bromäthylamin-Abspaltung unter Bildung von N-Benzyl-phthalimid) und Sinken des Schmelzpunktes.

Aus der alkoholischen Mutterlauge des Rohpräparats schied sich beim Stehen 2,3-Dibenzyl-phthalamidin vom Schmp. 101—2° ab.

N-Isopropyl-N'-β-bromäthyl-phthalimid [IV, R = CH(CH₃)₂]

Eine lauwarne Lösung von 2,54 g (0,01 Mol) N-Bromäthyl-phthalimid in 8 ml Alkohol mit 3 ml Isopropylamin versetzt und *allmählich* abgekühlt, ergab in etwa 30 Min. eine farblose Kristallmasse, die aus wäßrigem Aceton umgelöst wurde. Schmp. 164—165°, Ausb. 1,5—1,6 g.

C₁₃H₁₇O₂N₂Br (313,03). Ber. C 49,84; H 5,48; N 8,95. Gef. C 49,87; 49,75; H 5,75, 5,65; N 8,89, 8,95%.

Die Substanz ergab auf 200° erhitzt ein Sublimat von N-Isopropyl-phthalimid, farblose Nadeln vom Schmp. 85° (aus Alkohol einmal umgelöst).

N,N'-Diisopropyl-phthalsäurediamid [(D, R = R' = CH(CH₃)₂).

Obiges Gemisch wurde in nur 1—2 ml Alkohol im Einschmelzrohr 4 Stunden bei 100° gehalten, wonach dann beim Erkalten etwa 0,5 g farbloser Nadelchen auskristallisierten. Diese wurden aus wäßrigem Alkohol umgelöst. Schmp. 204—205°, unter Sublimieren und Zersetzung zu N-Isopropylphthalimid vom Schmp. 85°.

C₁₄H₂₀O₂N₂ (248,32). Ber. C 67,70; H 8,07; N 11,29. Gef. C 67,65, H 8,12, N 11,24, 11,16%.

N-Cyclohexyl-phthalimid

a) Eine alkoholische Lösung von äquimolaren Mengen N-Bromäthyl-phthalimids und Cyclohexylamin wurde unter Rückfluß erwärmt. Die Lösung schied beim Erkalten, von der Erhitzensdauer abhängig, wechselnde Mengen N-Bromäthylphthalimids ab, das abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde eingengt und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Die erwärmte Salzsäurelösung schied Nadeln des Imids ab. Schmp. und Misch-Schmp. 168°.

b) Ein Gemisch von 4 g (0,01 Mol) N-Bromäthyl-phthalimid, 0,98 g (0,01 Mol) Cyclohexylamin und 2 ml Alkohol wurde in offenem Reagenzglas langsam auf 200° erwärmt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten, die Schmelze nach dem Erkalten in 10 ml Alkohol aufgenommen, und, mit 100 ml Wasser versetzt, erwärmt. Die ungelöste Substanz wurde nach Erkalten des Gemisches abfiltriert und aus Alkohol umgelöst. Farblose Nadeln, Schmp. 168 (Lit. 168°). Ausb. 0,9 g.

N-Acylierung des Benzylamins mit N-Phenyl-phthalimid

Ein Gemisch von 2,23 g (0,01 Mol) N-Phenyl-phthalimid und 1,07 g (0,01 Mol) Benzylamin in 20 ml Alkohol 30 Min. unter Rückfluß erwärmt ergab nach Abkühlung 2,9 g eines Mischkristallisats, das hauptsächlich aus N-Phenyl-N'-benzyl-phthalsäurediamid und wenig — auch durch Umlösen aus Alkohol nicht entfernbare — N-Phenylphthalimid besteht. Auf 200—210° erhitzt (1 Stde) lieferte dieses Produkt N-Benzylphthalimid: 2,1 g farbloser Nadeln aus 25 ml Alkohol umgelöst. Schmp. 118°. Die Mischung mit authentischer Probe (lit. 118°) zeigte keine Depression.

N-Benzyl-N'- β -phenylaminoäthyl-phthalsäurediamid

Ein Gemisch von 1,33 (0,05 Mol) β -Phenylaminoäthyl-phthalimid und 0,54 g (0,05 Mol) Benzylamin wurde mit 5 ml Alkohol 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht und ergab nach Verjagen des Lösungsmittels, aus 10 ml Alkohol kristallisiert, 0,75 g eines farblosen Kristallpulvers vom Schmp. 176°. $C_{23}H_{23}O_2N_3$ (373,43). Ber. N 11,3. Gef. N 11,44%.

Phenyloxazolin-o-carbonsäure-äthylamid (Vb)

Eine Lösung von 0,23 g (0,01 G. At.) Natrium in 10 ml abs. Alkohol und 2,99 g (0,01 Mol) N-Äthyl-N'- β -bromäthyl-phthalsäurediamid (IV, R = C_2H_5) wurde 2—3 Min. auf dem Wasserbad gekocht. Die vom Natriumbromid abfiltrierte Lösung wurde mit viel kaltem Wasser verdünnt einige Stunden lang in Eis gestellt, das auskristallisierende Oxazolin abfiltriert und aus wäbrigem Alkohol umgelöst. Aus Tetrachlorkohlenstoff große, wohl ausgebildete Prismen. Schmp. 107°. Keine Schmp.-Depression mit der Verbindung von RISTENPART (Va).

$C_{12}H_{14}O_2N_2$ (218,17). Ber. C 66,06; H 6,42. Gef. C 66,15; H 6,38%.

Hydrolytische Spaltung des Phenyloxazolin-o-carbonsäure-äthylamids

1,0 g Oxazolin wurde in einem Gemisch von 4 ml Wasser und 0,4 ml Salzsäure (spez. Gew. 1,19) in der Kälte aufgelöst. Beim Erwärmen schied sich N-Äthylphthalimid vom Schmp. 78° ab. Ausb. 0,79 g. (ber. 0,803 g).

Die wäßrige Lösung wurde in Vakuum eingedampft und der Rückstand mit abs. Alkohol-Äther verrieben. Hygroskopische Nadeln des Cholesterin-Hydrochlorids vom Schmp. 76—78°.

Benzoylierung der wäßrigen Lösung in alkalischem Medium ergab Dibenzoylcholesterin. farblose Nadeln vom Schmp. 90—91° (aus wäbrigem Alkohol). Ausb. 1,19 g (ber. 1,25 g);

Phenyloxazolin-o-carbonsäure-isopropylamid (Vb)

Eine Lösung von 0,005 G. At. metallischem Natrium in 5 ml abs. Alkohol wurde mit 1,6 g N-Isopropyl-N'- β -bromäthylphthalsäurediamid (IV, R = i — C_3H_7) zwei Min. erwärmt. Zusatz von Wasser ergab eine ölige Abscheidung, die durch Auszug mit Benzol oder Äther isoliert wurde.

Das Produkt ist in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform leicht, in kaltem Petroläther kaum löslich. Halogenprobe: negativ.

$C_{13}H_{16}O_2N_2$ (232,10). Ber. C 67,24; H 6,90. Gef. C 67,49; H 6,70%.

In kalter verd. Salzsäure gelöst, fiel beim Anwärmen ein bald erstarrendes Öl aus: Isopropylphthalimid, das aus Alkohol umgesetzt bei 85° schmolz (Mischprobe).

Phenyloxazolin-o-carbonsäure-benzylamid (Vb)

3,6 g (0,01 Mol) N-Benzyl-N'- β -bromäthylphthalsäurediamid (IV, R = $C_6H_5CH_2$ —) wurde mit einer Lösung von 0,23 (0,01 G. At.) Natrium in 10 ml abs. Alkohol 2 Min. gekocht. Zusatz von Wasser ergab 2,1 g eines Produktes, das aus Ligroin in farblosen Nadeln kristallisierte. Schmp. 99—101°. $C_{17}H_{16}O_2N_2$ (280,23). Ber. N 10,00. Gef. N 10,12%.

N-tert.-Butyl-äthylendiamin

a) Ein Gemisch von 3,8 g (0,015 Mol) Bromäthylphthalimid und 2,2 g (0,03 Mol; 3,1 ml) wasserfreies tert.-Butylamin wurde im Einschmelzrohr 4 Stdn. hindurch auf 100° erhitzt, dann mit zehnfachem Wasser verdünnt. Nach Verjagen des Alkohols und des überschüssigenamins im Vakuum wurde die Lösung durch Schütteln mit Äther gereinigt und schließlich unter vermindertem Druck eingedampft. Es blieben 3,7 g eines Salzes zurück. Dieses wurde mit 20 ml Salzsäure (spez. Gew. 1,19) und 5 ml Wasser 5 Stdn. lang gekocht, die abgeschiedene Phthalsäure (1,2 g) abfiltriert. Das Filtrat ergab beim Eindampfen einen farb-

losen Rückstand, der in wenig Wasser wiedergelöst, mit festem Natron versetzt wurde. Das ausgeschiedene Öl wurde 1 Stde. (zur Entfernung des tert. Butylamins) auf 100° erhitzt, der Rückstand nachher mit überschüssigem Benzoylchlorid geschüttelt und anschließend in Äther aufgenommen. Der mit Wasser gewaschene und mit Natriumsulfat getrocknete Auszug ergab beim Verdampfen des Lösungsmittels eine gelbe Masse von 3 g (62%) Dibenzamid.

$C_{20}H_{24}O_2N_2$ (324,41). Ber. C 74,08; H 7,41. Gef. C 73,90; H 7,45%.

b) Eine Lösung von 10,3 g Bromäthylamin-bromhydrat in 10 ml Wasser wurde mit einer Lösung von 18 g tert.-Butylamin in 50 ml Wasser vorsichtig vermischt, 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht, das beim Alkalisieren ausfallende Öl mit festem Alkali entwässert und anschließend destilliert. Zunächst destillierte 60—70% des verwendeten tert. Butylamins über, dann bei 154 — 156° das Reaktionsprodukt: 2,5 g (43%) eines farblosen Öls.

Oxalat. — Aus wäßrigem Alkohol farblose Nadelchen vom Zers.-Punkt 260° (Sintern bei 210°).

$C_6H_{16}N_2 \cdot 2 C_2H_2O_4$ (296,28). Ber. C 40,54; H 6,76. Gef. C 40,75, 40,66; H 6,88, 6,70%.

Thermischer Zerfall des Dibenzoyl-tert.-butyläthylendiamins

Mit Äther extrahiertes, 3 g rohes Dibenzamid wurde in Reagenzglas im Ölbad eine halbe Stunde hindurch auf 200° erhitzt, wobei das Gemisch unter Schäumen 1,1 g eines allmählich erstarrenden Produktes lieferte. Dieses wurde aus Alkohol umgelöst und schmolz dann allein, oder mit authentischem N,N'-Dibenzoyl-äthylendiamin vermischt, bei 245° .

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ (268,22). Ber. C 71,63; H 5,97. Gef. C 71,72; H 5,84%.

2-Benzyl-3-thiophthalimid

2,5 g Benzylphthalimid, 50 ml Xylol und 2,5 g fein gepulvertes Phosphorpentasulphid wurden mit einem Tropfen Anilin unter Schütteln 2 Stdn. hindurch gekocht. Die heiße, rote Lösung wurde von dem zurückgebliebenen harten Harz abgossen und abgekühlt. Nach Abfiltrieren des auskristallisierenden unveränderten Benzylphthalimids wurde die Lösung vom Xylol unter vermindertem Druck befreit. Der bald kristallisierende Rückstand (2,4 g) ergab nach zweimaligem Umlösen aus je 40 ml Alkohol (Tierkohle) 1,8 g orangen-rote Nadelchen vom Schmp. 82 — 83° . $C_{15}H_{11}ONS$ (253,31). Ber. C 74,07; H 4,53. Gef. C 73,88; H 4,50%.

2-Benzyl-3-phenylphthalamidin (XII)

a) Eine Lösung von 21,6 g (0,06 Mol) N-Benzyl-N'-β-bromäthylphthalsäurediamid (IV, R = $C_6H_5 - CH_2 -$) und 11,2 g Anilin (0,12 Mol) in 60 ml Alkohol wurde 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen schieden sich 13,5 g zitronen-gelbe Nadelchen aus, die aus Alkohol umgelöst bei 139 — 140° schmolzen.

$C_{21}H_{16}ON_2$ (312,27). Ber. C 80,72; H 5,13; N 8,97. Gef. C 79,52; H 5,26; N 9,10%

3,14 g (0,01 Mol) Phthalamidin in 30 ml Wasser mit 50 ml Salzsäure (sp. Gew. 1,19. 10 Minuten lang gekocht, lieferte 2,45 g (theor. Menge) in der Kälte ausscheidendes Benzylphthalimid vom Schmp. 116 — 117° . Aus dem salzsauren Filtrat ließ sich nach SCHOTTE—BAUMANN-Benzoylierung Benzanilid vom Schmp. 153° gewinnen.

b) Eine Mischung von 1 g N-Benzyl-thiophthalimid und 3 ml Anilin wurde in einer, mit Steigrohr versehenen Epruvette bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung erhitzt (3 Stdn.). Überschüssiges Anilin wurde mit überhitztem Wasserdampf entfernt, sodann der Rückstand in 10 ml Alkohol gelöst: 0,8 g gelbe Nadeln, die allein oder mit authentischem 2-Benzyl-3-phenylphthalamidin vermischt bei 138 — 139° schmolzen.

2-Benzyl-3-anilino-phthalid

3,1 g (0,01 Mol) 2-Benzyl-3-phenylphthalamidin in 150 ml Äthylacetat nahmen bei der Hydrierung bei Zimmertemperatur und atmosphärischem Druck 224 ml Wasserstoff auf (1 g

Palladium Tierkohle). Die filtrierte Lösung ergab beim Eindampfen einen in Wasser und in verdünnter Salzsäure nicht löslichen, öligen Rückstand, der mit wenig Äther bedeckt in ein farbloses Pulver zerfiel. Aus verdünntem Alkohol ungelöst: 2,5–2,7 g farblose, dicke Prismen vom Schmp. 172–173°. $C_{21}H_{18}ON_2$ (314,29). Ber. N 8,91. Gef. N 8,96, 8,82%.

Phthalamidin-Derivate

Die Tabelle gibt an: I. Ausbeute (g) an Substanz erhalten nach Methode A aus 0,003 Mol N-Benzyl-N'- β -bromäthylphthalsäurediamid. — II. Form und Farbe der Kristalle. — III. Bruttoformel

1. 2-Benzyl-3-o-toluyyl-phthalamidin	Schmp. 112–3 °C
2. 2-Benzyl-3-p-toluyyl-phthalamidin	Schmp. 128–9 °C
3. 2-Benzyl-3-p-jodphenyl-phthalamidin	Schmp. 160–1 °C
4. 2-Benzyl-3-o-anisyl-phthalamidin	Schmp. 124–5 °C
5. 2-Benzyl-3-p-anisyl-phthalamidin	Schmp. 127–8 °C
6. 2-Benzyl-3-m-xylyl-phthalamidin	Schmp. 98–9 °C
7. 2-Benzyl-3- α -naphthyl-phthalamidin	Schmp. 113–4 °C
8. 2-Benzyl-3-benzyl-phthalamidin	Schmp. 101–2 °C

I.	II.	III.	Berechnet			Gefunden		
			C%	H%	N%	C%	H%	N%
1. 0,70	gelbe stämmige Prismen	$C_{22}H_{18}ON_2$	80,9	5,52	8,59	81,1	5,55	8,86
2. 0,75	lange gelbe Nadeln ...	$C_{22}H_{18}ON_2$	80,9	5,52	8,59	80,7	5,55	8,67
3. 0,85	lange gelbe Nadeln ...	$C_{21}H_{15}ON_2J$	57,54	3,42	6,40	57,64	3,27	6,45
4. 0,62	zitronengelbe Nadeln	$C_{22}H_{18}O_2N_2$	77,19	5,26	8,19	77,08	5,26	8,34
5. 0,40	gelbe Nadeln	$C_{22}H_{18}O_2N_2$	77,19	5,26	8,19	77,35	5,20	8,30
6. 0,43	gelbe Prismen	$C_{23}H_{20}ON_2$	81,18	5,88	8,24	81,10	5,90	8,25
7. 0,80	dunkel orangefarbene Prismen	$C_{25}H_{18}ON_2$	82,87	4,97	7,74	82,76	4,90	7,85
8. 0,55	farblose Nadeln	$C_{22}H_{18}ON_2$	80,99	5,52	8,59	81,01	5,68	8,63

LITERATUR

1. S. GABRIEL: Ber. **22**, 2223 (1889).
2. H. E. NEWMAN: Ber. **24**, 2191 (1891).
3. J. VON BRAUN: Ber. **59**, 2416 (1926).
4. F. WREDE, H. FANSELOW, E. STRACK: Hoppe—Seyler **163**, 222 (1927).
5. E. RISTENPART: Ber. **29**, 2526 (1896).
6. F. S. SPRING, I. C. WOODS: Nature **158**, 514, 754 (1946).
7. S. GABRIEL: Ber. **22**, 2493 (1889).
8. A. REISSERT, H. HOLLE: Ber. **44**, 3033 (1911).

ZUSAMMENFASSUNG

Die aus Halogenalkylphthalimid ausgehende Polyaminsynthese liefert befriedigende Ergebnisse ausschließlich bei aromatischen Aminen, sekundären aliphatischen Aminen und bei primären aliphatischen Aminen, die über einen Substituent von großem Raumbedarf verfügen (z. B. tert. Butylamin). Der Phthalimino-Ring wird durch den primären aliphatischen Amin

eröffnet, sodann wandelt sich das entstehende Phthalsäurediamid zu einem Oxazolin- bzw. Phthalamidinderivat um, in Abhängigkeit von der Basizität des im Überschuß angewandten Amins. Im Falle primärer aliphatischen Amine wird die Polyaminbildung durch Befreiung von Halogenalkylaminen erklärt.

ON THE REACTIONS IN SYNTHESIS OF POLYAMINES WITH PHTHALIMINO ALKYL HALOIDS, I.

K. KÖRMENDY

(*Institute of Organic Chemistry, L. Eötvös University, Budapest*)

Received April 25, 1958

Summary

The synthesis of polyamines starting from haloalkyl phthalimides affords satisfactory yields only in the case of aromatic amines, secondary aliphatic amines and primary aliphatic amines with substituents of increased steric requirement, as tertiary butylamine. Namely, primary aliphatic amines provoke a cleavage of the phthalimino ring, and the formed phthalic diamide converts into a derivative of oxazoline or phthalamidine, in accordance with the basicity of the amine, which was applied in excess. The formation of polyamine can be ascribed in the case of primary aliphatic amines to the liberation of haloalkylamines.

О РЕАКЦИЯХ С ФТАЛИМИНО-АЛКИЛГАЛОИДАМИ В СИНТЕЗАХ ПОЛИАМИНОВ, I.

К. КÖРМЕНДИ

(*Институт органической химии Университета им. Л. Эöвöша, г. Будапешт*)

Поступило 25 апреля 1958 г.

Резюме

Синтез полиаминов, исходящий из галогеналкил-фталимида можно применять с удовлетворительным результатом только в случае ароматических аминов, вторичных алифатических аминов и первичных алифатических аминов, содержащих занимающие большое пространство замещающие радикалы (например третичный-бутиламин). Первичный алифатический амин разрывает фталиминовое кольцо, а образующийся диамид фталевой кислоты превращается в производное оксазолина или фталимида, в зависимости от основности взятого в избытке амина. В случае первичных алифатических аминов образование полиаминов объясняется освобождением галогеналкиламина.

Károly KÖRMENDY, Budapest, VIII. Múzeum körút 4/b.

ÜBER DIE ROLLE DER KONFIGURATION BEI DER KATALYTISCHEN DESAMINIERUNG DES KUPFER-KOMPLEXES VON ALANIN

J. NYILASI

(Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 8. Oktober 1957*

Nach Untersuchung der Desaminierung der Kupferkomplexe von Glykokoll [1] und Äthylendiamintetraessigsäure [2] wurde auch der Kupferkomplex des Alanins auf ähnliche Weise geprüft. Die erste Frage war zu klären, in welchem Maße die Freisetzungsgeschwindigkeit des Ammoniaks aus Alaninkomplexen mit verschiedenem Kupfergehalt, in alkalischem Medium, bei 100° C vom Metallgehalt abhängt. Zu diesem Zweck wurden Gemengen hergestellt, die auf Alanin berechnet 0,4 prozentig, auf freie Lauge bezogen 1 n waren und soviel Metall enthielten, daß 0,01; 0,025; 0,05; 0,075; 0,10 bzw. 0,20 Atomgewichtsteile Kupfer auf ein Molekül Alanin anfielen. Zur DL-Alaninlösung (von der Firma Hoffmann la Roche) wurde zuerst die entsprechende Menge CuSO_4 , danach NaOH zugegeben. Das Endvolumen der Gemengen, die sich in einem 100 ml Jenaer Kjeldahl-Kolben befanden, betrug je 25 ml. Was die Versuchseinrichtung sowie die Bestimmung der während des Luftdurchsaugens freigewordenen Ammoniakmenge betrifft, sei auf die zitierten Mitteilungen hingewiesen.

Abb. 1 zeigt, wieviel Prozent des Stickstoffgehaltes aus den, verschiedene Metallmengen enthaltenden, Alanin-Komplexen im Laufe der Reaktion als Ammoniak freigesetzt wurden. Auf der gleichen Abb. sind auch einige, auf Kupferkomplexe des Glykokolls bezügliche Angaben dargestellt. Wie ersichtlich, geht die Desaminierung des Kupferkomplexes des Alanins bedeutend langsamer vor sich, als die des Kupferkomplexes des Glykokolls. Im Fall des Glykokolls beginnt das Freiwerden des Ammoniaks sofort, bei den Alaninkomplexen dagegen kann eine, von dem Metallgehalt unabhängige, relativ lange Induktionsperiode beobachtet werden. Die Desaminierung beginnt erst nach 6 St. und ist in dem Falle am intensivsten, wenn 0,05 Atomgewichtsteil Kupfer auf ein Mol. Alanin entfällt.

Dies ist das günstigste Verhältnis, bei welchem sich kein Kupfer(II)-Oxyd innerhalb der Versuchsdauer ausscheidet und die Menge des Metallgehaltes genügt, damit ein bedeutender Teil des Alanins unter den gegebenen

* Vorgelegt von S. MÜLLER am 5. Dezember 1958.

Umständen in Komplexform zugegen sei. Dies ist nämlich auch nach den Erfahrungen der früheren Untersuchungen zur Desaminierung unbedingt nötig.

Unter den erwähnten Umständen wurde auch das Verhalten des β -Alans geprüft, es konnte jedoch keine Ammoniakentwicklung beobachtet werden. Diese Erfahrung steht im Einklang mit jener von LEY [3] und TSUGAJEFF [4] beschriebenen Beobachtung, daß die β -Aminosäuren viel weniger zur

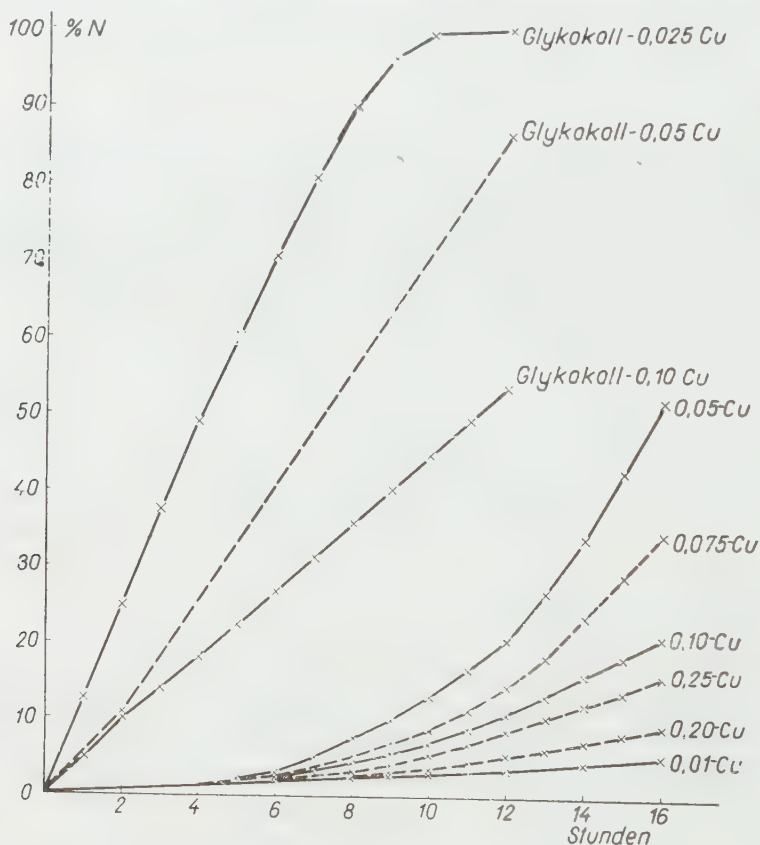


Abb. 1

Bildung eines inneren Komplexes neigen, als die α -Aminosäuren. Die Stabilität des Chelats hängt nämlich in großem Maße von der Stellung der Amino-Gruppe ab, die wieder bei der Desaminierung eine entscheidende Rolle spielt.

Während der früheren — vor allem auf die Glykokoll-Kupferkomplexe bezüglichen — Untersuchungen wurde festgestellt, daß die Geschwindigkeit der Desaminierung durch Anwesenheit von fremden Komplexbildern in großem Maße gesteigert werden kann. Zur Erklärung der katalytischen Wirkung wurde die Bildung von Mischkomplexen als Zwischenprodukte vorausgesetzt, die verschiedenen Liganden enthalten.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurde — auf Grund der Beobachtungen — geprüft, in welchem Maße die Desaminierungsgeschwindigkeit der Kupferkomplexe des Alanins durch die Anwesenheit von Weinsäure, als eine Ligande, beeinflusst wird. Im Laufe dieser Versuche entfielen 0,05 ; 0,10 bzw. 0,20 Grammatomgewichtsteile Metallgehalt auf ein Molekül Alanin und die Menge der Weinsäure wurde so gewählt, daß 0,25 ; 0,5 ; 1,0 ; 2,0 bzw. 4,0 Moleküle DL-Weinsäure (p. a. Merck) auf den anwesenden Kupfer-

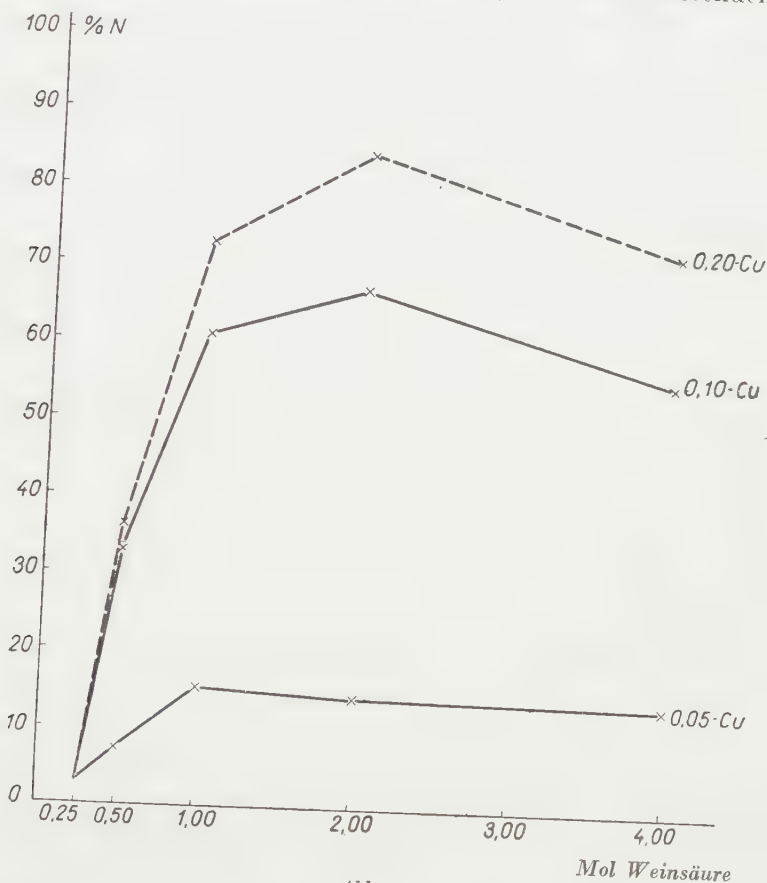


Abb. 2

gehalt kamen. Die unter diesen Umständen freigewordenen Ammoniakstickstoffmengen — in Prozenten des Stickstoffgehaltes des Alanins angegeben — sind in der beigegeführten Tabelle zusammengefaßt. Die auf die Zeitpunkte von 6 Stunden bezüglichen Daten sind — der besseren Übersichtlichkeit halber — in Proportion der, auf die verschiedenen Kupfermengen fallenden Weinsäuremoleküle auf Abb. 2 dargestellt. Wie ersichtlich, nimmt die Desaminierungsgeschwindigkeit mit ansteigenden Weinsäuremengen anfangs rasch zu, erreicht einen Höchstwert und nimmt hienach stufenweise ab.

Tabelle

Gramm- atom- gewicht Cu	Mol Wein- säure	2	4	6	8	10	12	14	16 St
0,05	0,00	0,6	1,4	3,0	7,6	13,4	20,7	33,9	51,5
	0,25	0,8	1,6	3,2	20,5	48,2	73,0	84,2	90,1
	0,50	1,1	3,0	7,5	22,4	53,4	75,2	86,3	90,9
	1,00	1,2	4,6	15,3	47,5	68,1	81,0	88,7	92,6
	2,00	1,0	4,3	14,7	46,8	66,9	80,5	86,5	90,3
	4,00	0,7	2,6	13,0	35,7	54,7	74,2	83,1	89,2
0,10	0,00	0,5	1,4	2,1	4,5	7,4	11,0	15,6	20,5
	0,25	0,6	1,5	2,6	15,2	33,1	50,9	65,7	79,3
	0,50	3,5	12,9	33,4	62,8	82,0	90,3	93,4	96,8
	1,00	4,2	30,5	61,2	83,7	90,2	95,0	98,3	99,4
	2,00	6,8	34,0	66,8	86,3	92,5	96,1	98,7	99,2
	4,00	3,2	19,1	56,0	77,8	86,8	88,4	90,3	91,9
0,20	0,00	0,5	1,4	2,0	2,6	3,9	5,5	7,2	9,5
	0,25	0,6	1,4	2,7	12,7	27,9	44,3	58,1	70,0
	0,50	4,4	17,8	36,9	55,1	73,9	87,1	94,3	97,6
	1,00	15,3	49,7	73,2	88,3	94,3	98,0	99,2	99,7
	2,00	21,0	70,0	84,7	93,4	96,7	98,6	99,9	100,2
	4,00	10,6	34,4	72,6	78,0	82,1	85,3	87,8	89,5

Die katalytische Wirkung der Bildung des angenommenen Mischkomplexes auf die Geschwindigkeit der Ammoniakfreisetzung kann also auch beim Alanin beobachtet werden. Es sei erwähnt, daß auch IKAWA und SNELL [6] im wesentlichen ähnliche Erscheinungen beobachteten. Nach den Meßdaten dieser Autoren tritt in Anwesenheit von Pyridoxal in schwach alkalischem Medium (pH 9,6) bei 100° C eine bedeutendere Desaminierung ein, als in einem System, das nur aus Alanin und Kupfersulfat besteht.

Es sei erwähnt, daß auch β -Alanin in Anwesenheit von Weinsäure, als einer mischkomplexbildenden Ligande, geprüft wurde, es konnte aber keine beobachtenswerte Ammoniakentwicklung beobachtet werden.

Im Verlauf weiterer Versuche wurde geprüft, ob bei Verwendung von verschiedenen stereoisomeren Weinsäuren und von α -Alaninen mit verschiedener Konfiguration bezüglich der Desaminierungsgeschwindigkeit eine Änderung zu beobachten sei. Untersuchungen von ähnlicher Art wurden von SHIBATA [7] ausgeführt, wobei er sich mit der Frage der „asymmetrischen Oxydation“ beschäftigte. Bei Untersuchungen der oxydativen Wirkung des

Kobalto-chloro-Amino-Diäthylendiamin-Komplexes auf das 3—4-Dihydroxyphenylalanin, stellte er fest, daß die L-Aminosäure durch die L-Modifikation des Chelats schneller oxydiert wurde, als die D-Aminosäure. Die D-Aminosäure wurde dagegen durch das D-Chelat rascher oxydiert, als die L-Konfiguration. Aus diesen Erfahrungen kann man die Folgerung ziehen, daß

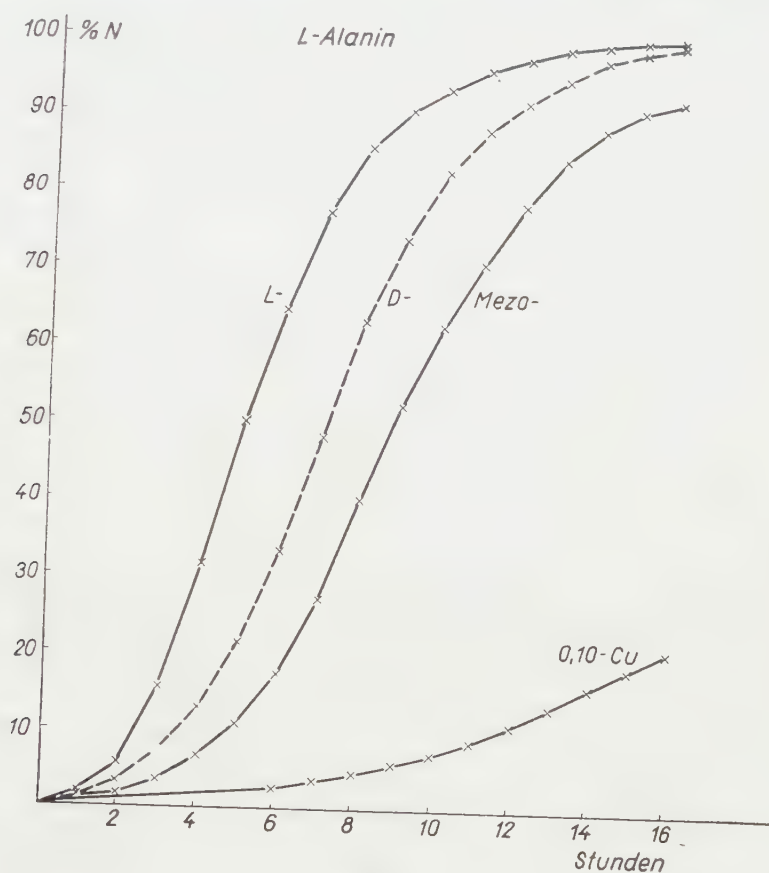


Abb. 3

das Kobalt — wenigstens vorübergehend — mit der zu oxydierenden Verbindung, auch mit dem Dihydroxyphenylalanin, einen Komplex bildet.

Ähnliche Erfahrungen machten RICHTMYER und HUDSON [8] bei Untersuchung der Reduktion der Zucker nach Fehling. Sie stellten fest, daß die L-Altrose in Anwesenheit von D-Weinsäure schneller reduziert, als die D-Altrose, und umgekehrt, ist ein Kupferkomplex der L-Weinsäure zugegen, so reduziert die D-Altrose schneller als die L-Modifikation letzterer. Bei Verwendung von Racem- und Mesoweinsäure konnte kein Unterschied beobachtet

werden. Auch aus diesen Untersuchungen kann man feststellen, daß die Oxydation des Zuckers auf der unmittelbaren Wechselwirkung mit dem Kupfertartaratkomplex beruht, wahrscheinlich auf der Bildung eines Mischkomplexes.

Zu meinen Untersuchungen wurden solche Mischungen hergestellt, die auf Alanin berechnet 0,4 prozentig waren und so viel Kupfer enthielten, daß 0,10 Grammatomgewichtsteile Metall auf 1 Molekül Alanin fielen. Vor der

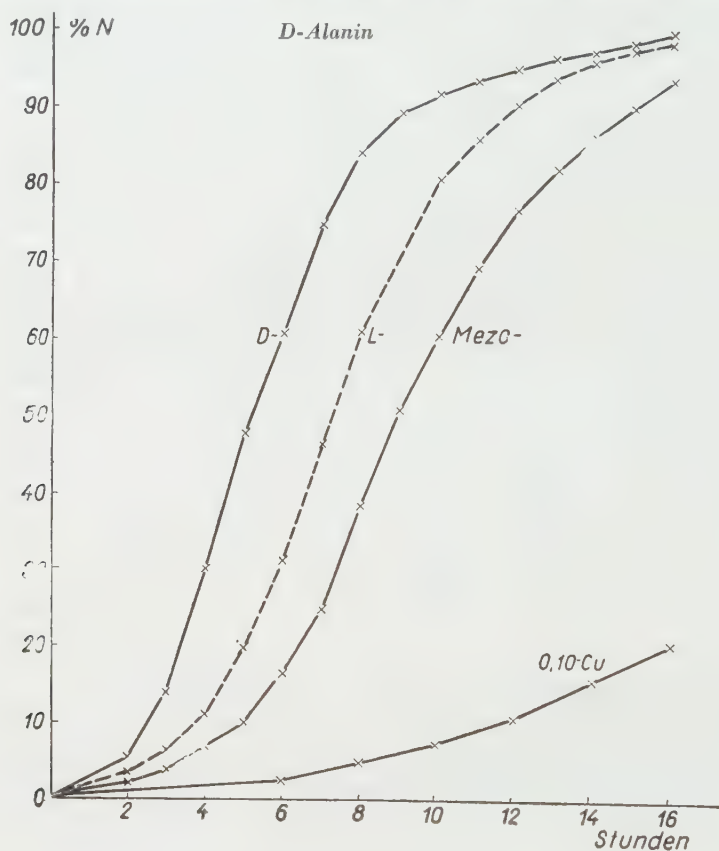


Abb. 4

Zugabe der CuSO_4 -Lösung wurde jedoch so viel L-, D-, bzw. Mesoweinsäure zu der Lösung des L-Alanins gegeben, daß ein Verhältnis von 1 Grammatomgewicht Metall:1 Mol Weinsäure bezüglich des Kupfers bestand.

Von den Präparaten, die zu vorliegenden Untersuchungen verwendet wurden, stammte das L-Alanin und die Mesoweinsäure von der Firma Light, die D-Weinsäure von der Firma Merck und die L-Weinsäure von der Firma BDH.

Unter solchen Umständen, wie dies die Kurven der Abb. 3 zeigen, ist der Unterschied bezüglich der katalytischen Desaminierungsgeschwindigkeit — in Funktion der verwendeten Weinsäurekonfiguration — erheblich.

Diese Versuchsreihe wurde auch mit D-Alanin ausgeführt, die erhaltenen Werte sind auf Abb. 4 dargestellt. Aus den Versuchsergebnisse kann man folgende Folgerungen ziehen:

1. Die in Anwesenheit von Weinsäure auftretende intensive katalytische Zersetzung des Alanin-Kupferkomplexes steht wahrscheinlich mit der Bildung eines Mischkomplexes im Zusammenhang, wobei sich verschiedene Ligande an demselben zentralen Atom binden. Dies zeigt die Anhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konfiguration. Auch ist es möglich, daß der Kupferkomplex der Weinsäure und der des Alanins in Wechselwirkung treten, z. B. in solcher Weise, daß die Oxydation gegen den Kupferkomplex des Alanins durch den Kupferkomplex der Weinsäure vermittelt wird. Man kann sich vorstellen, daß die Desaminierungsgeschwindigkeit auch in diesem Fall von den Konfigurationen abhängig ist.

2. Die katalytische Wirkung der optisch aktiven Weinsäure-Enantiostereomeren ist sowohl beim L- als auch beim D-Alanin größer, als die der Mesoweinsäure, die infolge intramolekularer Kompensation inaktiv ist.

3. Am intensivsten verläuft die Desaminierung bei Komplexbildenden von gleicher Konfiguration, d. h. wenn L-Alanin mit L-Weinsäure bzw. D-Alanin mit D-Weinsäure einen Mischkomplex bilden kann. Bei Verwendung von Komplexbildenden mit entgegengesetzten Konfigurationen ist die katalytische Wirkung geringer als im oben erwähnten Fall, größer jedoch, als bei Mesoweinsäure.

Eine theoretische Erklärung dieser Versuchserfahrungen ist vorläufig noch nicht möglich, da weder der Grundmechanismus der oxydativen Desaminierung, noch die Zusammensetzung der unter den angegebenen Umständen gebildeten Komplexe bekannt sind. Deshalb kann der Zusammenhang zwischen der Raumkonfiguration und der katalytischen Wirkung der Weinsäure-Alanin-Kupferkomplexe von verschiedener Konfiguration nur durch weitere Untersuchungen geklärt werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Desaminierungsgeschwindigkeit der mit verschiedenen Kupfermengen hergestellten α und β -Alaninkomplexe bei 100° C, in 1 n natronalkalischer Lösung untersucht. Es wurde festgestellt, daß die Freisetzungsgeschwindigkeit des Ammoniaks bei α -Alanin in bedeutendem Maße von der Menge des verwendeten Metalls abhängt, aus β -Alanin wird dagegen kein Ammoniak freigesetzt. Die Ursache dieser Verschiedenheit ist auf die abweichende Stabilität der Komplexe zurückzuführen. Durch weitere Versuchen wurde festgestellt, daß die Desaminierungsgeschwindigkeit des Alanin-Kupferkomplexes durch die Anwesenheit von Weinsäure in großem Maße erhöht wird. Betreffs dieser katalytischen Wirkung spielt die Konfiguration des Alanins und der Weinsäure eine wichtige Rolle. Daraus kann man folgern, daß sich verschiedene Ligande im Laufe der Reaktion an dasselbe Atom schließen, d. h. daß Mischkomplexe entstehen können. Die bei der Reaktionsgeschwindigkeit auftretenden Abweichungen können durch die verschiedene Raumkonfiguration der Mischkomplexe verursacht werden.

LITERATUR

1. J. NYILASI, É. G. VARGHA: Magyar Kém. Foly. **62**, 339 (1956); Acta Chim. Hung. **14**, 113 (1958).
J. NYILASI: Magyar Kém. Foly. **63**, 192 (1957).
2. J. NYILASI: Magyar Kém. Foly. **64**, 57 (1958).
3. H. LEY: Ber. **42**, 354 (1909).
4. L. TSUGAJEFF: J. prakt. Chem. **75**, 153 (1907).
5. F. HEIN: Chemische Koordinationslehre. (Leipzig) 1950. S. 145—151.
6. M. IKAWA, E. E. SNELL: J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4900 (1954).
7. K. Y. SHIBATA, R. TSUCHIDA: Bull. Chem. Soc. Japan **4**, 142 (1929);
K. Y. SHIBATA, Y. TANAKA, S. GODA: Bull. Chem. Soc. Japan **6**, 210 (1931).
K. Y. SHIBATA, T. SAKAI: J. Chem. Japan **55**, 841 (1934);
K. Y. SHIBATA: Katalytische Wirkungen der Metallkomplexverbindungen (Tokyo) 1936.
8. N. K. RICHTMYER, C. S. HUDSON: J. Amer. Chem. Soc. **58**, 2540 (1936).

THE ROLE OF CONFIGURATION IN THE CATALYTIC DEAMINATION
OF THE COPPER COMPLEX OF ALANINE

J. NYILASI

(Institute of General and Inorganic Chemistry, L. Eötvös University, Budapest)

Received Oktober 8, 1957

SUMMARY

The rate of deamination of complexes of α and β alanine prepared by various quantities of copper was examined at 100° in a medium of *N* sodium hydroxide. Whilst in the case of α -alanine the rate of liberation of ammonia proved to depend to an appreciable extent on the quantity of metal applied, no ammonia has been splitted from β -alanine. This difference in behaviour is ascribed to the differing stabilities of the compounds.

It was found in further experiments that the rate of deamination of the copper complex of alanine is to a great extent increased by the presence of tartaric acid. From the point of view of this catalytic effect, the configurations of alanine and tartaric acid might play a role. It follows from this that in the course of the reaction various ligands may be linked to the same metal atom, i. e. mixed complexes may form and differences in their spatial structure may be responsible for deviations of reaction rates observed.

РОЛЬ КОНФИГУРАЦИИ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ ДЕЗАМИНИРОВАНИИ
МЕДНОГО КОМПЛЕКСА АЛАНИНА

Я. НИЛАШИ

(Институт общей и неорганической химии Университета им. Л. Этвеша, Г. Будапешт)

Поступило 8. октября 1957 г.

Резюме

Автор изучал скорость дезаминирования полученных применением различного количества меди комплексов α - и β -аланина при 100° С, в среде нормального раствора гидрата окиси натрия. При этом он установил, что в то время как в случае α -аланина скорость выделения аммиака в значительной степени зависит от количества применяемого металла, из β -аланина аммиак не выделяется. Причиной этого он считает различную прочность комплексов.

В последующих опытах автор показал, что присутствие виннокаменной кислоты в значительной степени повышает скорость дезаминирования медного комплекса аланина. В этом каталитическом действии играет роль конфигурация аланина и виннокаменной кислоты, из чего можно сделать заключение, что в процессе реакции к тому-же самому атому металла присоединяются различные боковые цепи, т. е. образуются смешанные комплексы. Различное пространственное строение последних повидимому обуславливает обнаруженную разницу в скорости реакции.

Dr. János NYILASI, Budapest, VIII., Múzeum körút 6.

BEITRÄGE ZUR ANALYTIK UND CHEMIE DER DITHIONITE

E. SCHULEK und L. MAROS

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der L. Eötvös Universität,
Budapest)

Eingegangen am 5. Februar 1958

I. Jodometrisches Verfahren zur Bestimmung des Dithionits neben Thiosulfat, Pyrosulfat und Schwefeldioxyd (Sulfit)*

Die Dithionite sind recht labile Verbindungen. Die Schwefelatome der Moleküle disproportionieren sich leicht, was zur raschen Änderung der Bindungszahl (Oxydationszahl) [1] derselben führt. Somit konnte die Struktur der Dithionite nicht ganz sichergestellt werden. Die Zusammensetzung des im Handel erhältlichen Dithionits ist wenig bekannt, seine Analytik ist unzuverlässig [2].

Die bisher bekannten Methoden zur Bestimmung des Dithionits können in vier Gruppen geteilt werden:

1. Methoden, die auf der Messung von Metallmengen beruhen, die aus der Lösung von Silber- bzw. Quecksilbersalzen reduziert wurden.
2. Direkte Bestimmung mit Hilfe von Eisen(III)-Salz-Meßlösungen.
3. Jodometrische Methoden unter Anwendung von Formaldehyd.
4. Volumetrische Bestimmungen, die auf der Reduktion von farbigen organischen Stoffen beruhen.

SEYEWETZ und BLOCH [3] haben die aus ammoniakalischer Silberchlorid-Lösung reduzierte Silbermenge dem Gewichte nach gemessen, während SMITH [4] die Silbermenge nach Lösen in Salpetersäure nach VOLHARD volumetrisch bestimmte.

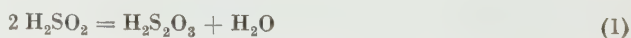
ORLOFF [5] gibt das Dithionit zu einer alkalischen Lösung von Kaliumjodomercurat(II), filtriert das ausgeschiedene Quecksilber ab und bestimmt es jodometrisch. BOSSHARD und GROB [6] verwenden anstelle von Quecksilber(II)-jodid Quecksilber(II)chlorid; RUPP [7] benutzt hingegen Quecksilber(II)-cyanid. Letzterer titriert das abfiltrierte Quecksilber nach Lösen in Salpetersäure mit einer Rhodanid-Meßlösung. Viele Verfasser messen das Dithionit direkt mit Hilfe einer Kaliumhexacyanoferrat(III)-Meßlösung. Die Grundlage dieser Verfahren bildet die Methode von EKKER [8], der zur Indikation des Endpunktes Eisen(II)sulfat verwendet. Die Messung ist in schwach

* Im Dithionit, das zufolge Zersetzung nach Schwefeldioxyd riecht, ist Sulfit wohl kaum vorhanden, obwohl das Präparat seiner Herstellung nach doch auch Sulfit enthalten könnte (alkalische Lösung von Dithionit!).

saurem Medium durchzuführen, da sich in alkalischer Lösung kein Eisen(II)-hexacyanoferrat(III) (Turnbulls Blau) bildet, während sich das Dithionit in saurem Medium unter Ausscheiden von Schwefel zersetzt. BRUHNS [9] gibt zu der bekannten Menge derselben Meßlösung das feste Dithionit mit Hilfe eines kleinen Meßgefäßes hinzu. MOHR [10] empfahl als erster die Verwendung von Eisen(III)sulfat als Meßlösung; er benützte als Endanzeiger Ammoniumrhodanid. FEIBELMANN und MEVES [11] titrierten das Dithionit mit einer empirischen Eisen(III)rhodanid-Meßlösung. Sie benutzten das sogenannte „Hydrosulfometer“; wird in dieses genau 1 g Dithionit eingewogen, so kann die prozentuale Menge des Dithionits abgelesen werden. PANIZZON [12] benutzt zur Messung des Dithionits eine Indigolösung. Ein jodometrisches Verfahren wurde von DE BACHO [13], anschließend an WOLLAKS [14] Verfahren ausgearbeitet. Sie verwandeln das Dithionit in beiden Methoden in Formaldehydsulfoxylat und lassen das Reaktionsgemisch mit 0,1n Jodlösung reagieren. Der Jodverbrauch zeigt die Gesamtmenge des Dithionits und des Thiosulfats an. Die Thiosulfatbestimmung wird nun von den Verfassern auf verschiedene Art durchgeführt. DE BACHO mißt die bei der jodometrischen Messung entstehende Säuremenge, welche proportional der Dithionitmenge ist. Aus dem Ergebnis der beiden Messungen kann dann die Thiosulfatmenge berechnet werden. WOLLAK läßt hingegen einen neu gemessenen Teil des Dithionits mit Jodüberschuß reagieren und reduziert das entstandene Tetrathionat mit Sulfit zu Thiosulfat. Nachdem sich aus dem Sulfitüberschuß mittels Formaldehyds formaldehydschwefligsaures Natrium gebildet hat, mißt er das Thiosulfat mit einer Jodlösung. Unter solchen Umständen entspricht das Zweifache des Jodverbrauchs der ursprünglichen Thiosulfatmenge. Der Sulfitgehalt wird, falls die Menge des Thiosulfats und des Dithionits bekannt ist, von beiden Verfassern durch eine jodometrische Messung ohne Formaldehyd bestimmt.

Die Disproportionierung des Dithionits

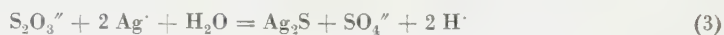
Die starke Reduktionsfähigkeit des Dithionits wird dem in ihm mit der Bindungszahl (Oxydationszahl) +2 vorkommenden Schwefel zugeschrieben. In einer unserer früheren Mitteilungen über die Hydrolyse des Schwefels wird neben Schwefelwasserstoff als primäres Produkt der Schwefel-Wasser-Reaktion [15] auch die Sulfoxylsäure beschrieben. Wir nehmen an, daß die sich hierbei bildende Sulfoxylsäure im Sinne der nachfolgenden Gleichung recht schnell in Thioschwefelsäure verwandelt:



Bei der Hydrolyse von Schwefel in Gegenwart von Silberionen zersetzt sich das Thiosulfat in Silbersulfid und in Schwefelsäure (siehe Gleichung 3).

Das Dithionit und das Sulfoxylat enthalten Schwefel mit der gleichen Bindungszahl +2. Aus diesem Grunde untersuchten wir zuerst die Reaktion zwischen Dithionit- und Silberionen.

Unsere Untersuchungen ergaben, daß sich in neutralem, oder schwach saurem Medium während der Reaktion in der Wärme Silbersulfid bildet. Der Vorgang kann durch folgende Gleichungen beschrieben werden:



Im Laufe unserer weiteren Untersuchungen beobachteten wir, daß die wäßrige Lösung von Dithionit bei langsamen Erwärmen auch bei Ausschluß von Luft, infolge einer Schwefelausscheidung zuerst trübe wird und sich erst bei 80—100° wieder klärt. Wird Dithionit in Wasser, in der Nähe des Siedepunktes gelöst, so kann das Ausscheiden von Schwefel nicht beobachtet werden. Es ist recht interessant, daß so bereitete Dithionitlösungen sich mit 1—2 Tropfen einer 0,2%igen Methylrotlösung versetzt färben ließen, während die frisch und kalt bereiteten Dithionitlösungen von gleicher Konzentration das Methylrot entfärbten. Aus diesen Beobachtungen ließ sich schließen, daß die Dithionite besonders beim Lösen in der Wärme einer Disproportionierung unterliegen. Diese Disproportionierung wird von uns „Konvertierung“ genannt.

Die eben erwähnte Zersetzung des Dithionits wurde von MEYER [16] im Laufe der Untersuchung der Sauerstoffaufnahmefähigkeit der Verbindung zum erstenmal beobachtet. Erfahrungsgemäß ist die Disproportionierung des Dithionits nach Gleichung (2) zwischen pH 5 und 8 am schnellsten, aber auch in stärker alkalischen Medium quantitativ.

Unser Verfahren wurde auf Grund der Zersetzung, d. h. Konvertierung des Dithionits ausgearbeitet.

Wie bekannt, reagiert das Dithionit mit Jod im Sinne der Gleichung

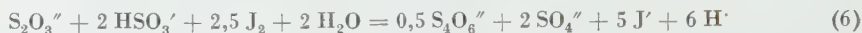


Wird das Dithionit im Sinne der Gleichung (2) disproportioniert, so vermindert sich der Jodverbrauch der entstandenen Produkte. Die Dithionitmenge kann aus der Differenz der beiden Messungen berechnet werden, wie das aus den nachstehenden zwei Gleichungen [Messung „A“ Gleichung (5) und Messung „B“ Gleichung (6)] hervorgeht.

Messung „A“:



Messung „B“ [nach der Disproportionierung im Sinne der Gleichung (2)]:



Wir haben experimentell festgestellt, daß das in der Untersuchungssubstanz ursprünglich vorhandene Thiosulfat, Pyrosulfit und Schwefeldioxyd (Sulfit*) während des „Konvertierens“ (Disproportionierung) keiner Änderung unterliegt und so der Berechnung des Dithionits aus der Jodverbrauchsdifferenz nichts im Wege steht. Aus obigen zwei Messungen kann weiter der gesamte Gehalt der Begleitstoffe des Dithionits: Thiosulfat, Pyrosulfit usw. berechnet werden. Zu diesem Zweck wird der Jodverbrauch — der Messungen „A“ oder „B“ auf die gleiche Menge Versuchssubstanz (zweckdienlich auf 0,1 g Einwaage) berechnet und aus diesem der auf die gleiche Menge (0,1 g) Substanz bezogene, mit dem Dithionit äquivalente Jodverbrauch — im Falle der Messung „A“, aus „A“ und im Falle der Messung „B“, aus „B“ abgezogen. Die (bei beiden Messungen gleiche) Differenz ergibt den Jodverbrauch, der der Gesamtmenge des Thiosulfats, Pyrosulfits usw. entspricht.

Die Messung „A“ wird derart durchgeführt, daß man den in einem kleinen Meßgefäß mit analytischer Genauigkeit eingewogene Anteil Dithionit in einen mit bekannter Menge Jodlösung beschickten Erlenmeyer-Kolben mit Glasstöpsel behutsam eingleiten läßt. Der Jodüberschuß wird hiernach mit einer Thiosulfatlösung zurückgemessen. Zur Messung „B“ wird ein genau gewogener Anteil Untersuchungssubstanz zuerst — zwecks Konvertieren im Sinne der Gleichung (2) — in frisch ausgekochtem und etwas abgekühltem Wasser unter einer Paraffinölschicht erwärmt. Die Umsetzung kann durch Hinzugabe von ein-zwei Tropfen Methylrot kontrolliert werden. Anschließend wird mit einer Jodlösung titriert.**

Beschreibung des Verfahrens

Reagenzien:

- 0,1n Natriumthiosulfatlösung (mit 1% Isobutylalkohol konserviert),
- 0,1n Jodlösung,
- 1%-ige Stärkelösung (mit Salicylsäure konserviert!),
- Natriumacetat (analytisch reines Präparat).

* Siehe Fußnote auf S. 273.

** Sollte die Lösung nach der Umsetzung alkalisch reagieren, so hat man den Beweis, daß das Präparat alkalischen Stoff (etwa Alkalicarbonat usw.) und anstelle von Pyrosulfit, Sulfit enthält. In diesem Falle wird das Titrierverfahren entsprechend geändert verwendet. In unseren Versuchen sind solche Fälle nicht vorgekommen, so daß wir uns mit solchen nicht befaßten.

Messung „A“: In einem 200 ml Erlenmeyerkolben mit Glasstopfen wird ein genau gemessener 30,00 ml Anteil 0,1n Jodlösung mit Wasser auf etwa 80 ml ergänzt. In ein kleines, offenes Meßgefäß wird mit analytischer Genauigkeit 0,07—0,1 g (etwa 20 ml 0,1n Jodlösung entsprechend) Dithionit eingewogen.* Nun wird das kleine Gefäß samt Inhalt in die vorbereitete Lösung auf der Wand des Kolbens eingleiten gelassen. Der verschlossene Kolben wird öfters geschüttelt und nach etwa einer Minute, der Jodüberschuß mit einer 0,1n Natriumthiosulfatlösung zurückgemessen. Die Anzahl ml der zur Oxydation verbrauchten 0,1n Jodlösung soll mit -a- und der auf 0,1000 g Untersuchungssubstanz berechneter Verbrauch mit -A- bezeichnet werden.

Messung „B“: In einen Erlenmeyerkolben von 300 ml Inhalt werden etwa 250 ml Wasser gefüllt und 2—3 Minuten lebhaft gekocht. Während dieser Zeit werden mit analytischer Genauigkeit etwa 1,9—2,1 g Dithionit in ein kleines Meßgefäß eingewogen. Das siedend heiße Wasser wird nun rasch auf etwa 70—80° C abgekühlt und das kleine Meßgefäß längs der Innenwand des Kolbens gleitend, unter die Wasseroberfläche getaucht. Hierauf wird unverzüglich eine Paraffinölschicht in etwa 1 cm Dicke auf die Lösung gegossen und der Kolben auf ein heißes Wasserbad gestellt. Um den Lösungsvorgang zu beschleunigen ist das im Kolben befindliche kleine Gefäß mit einem Glasstäbchen umzukippen und die Lösung unter Beibehaltung der Paraffinölschicht vorsichtig umzurühren. Nach 25—30 Minuten Erwärmen auf dem Wasserbad wird die Lösung abgekühlt, dann in einen 500 ml Meßkolben mit frisch ausgekochtem und abgekühltem Wasser überspült und bis zur Marke aufgefüllt. Nach kurzer Zeit wird die Paraffinölschicht mittels einer Pipette entfernt und der Kolbeninhalt durch Schütteln homogenisiert. Ein 20,00 ml Anteil der so vorbereiteten Lösung wird in einem mit Glasstöpsel versehenen 100 ml Erlenmeyerkolben mit 0,5 g Natriumacetat versetzt mit 20—30 ml Wasser verdünnt. Das Reaktionsgemisch wird durchgeschüttelt und unter Benutzung von 5—6 Tropfen einer 1%igen Stärkelösung als Indikator, mit 0,1n Jodlösung bis zur blauen Farbe titriert. Die Anzahl ml der verbrauchten 0,1n Jodlösung soll mit -b- und der auf 0,1000 g Untersuchungssubstanz umgerechnete Verbrauch mit -B- bezeichnet werden.

Die Menge des Dithionits kann aus der auf die gleiche Menge (0,1000 g) berechneten Verbrauchsdifferenz der 0,1n Jodlösung ($A-B$) ermittelt werden.

Das Äquivalentgewicht des Natriumdithionits beträgt:

$$\text{Molekulargewicht}/3,5 = 49,747$$

* Vor der Einwaage ist besonders auf das Homogenisieren des Dithionits zu achten!

Die Ergebnisse der Messung „A“ sind in den entsprechenden Kolonnen der Tabelle I und diejenigen der Messung „B“ in denen der Tabelle II zusammengefaßt.

Tabelle I

Einwaage an Natrium- dithionit g	Verbraucht 0,1n J ₂ -Lösung, ml		
	für die Einwaage	auf 0,1000 g Substanz berechnet	
		einzeln	Mittelwert
0,0970	25,00	25,77	25,71
0,0930	23,91	25,71	
0,0912	23,41	25,66	
0,0886	22,76	25,69	
0,0864	22,23	25,73	

II. Bestimmung von Thiosulfat, Pyrosulfit und Schwefeldioxyd (Sulfit*) neben Dithionit

Die Methoden von DE BACHO [13] und WOLLAK [14] haben wir bereits beschrieben. Auch BINZ und SONDAG [17] haben ein Verfahren zur Bestimmung von Thiosulfat und „Sulfit“ neben Dithionit ausgearbeitet. Ihr Verfahren besteht aus folgendem: 20 g des zu untersuchenden Dithionits werden in 500 ml 1,7%iger Natronlauge gelöst, sodann die Lösung mit Luft solange geschüttelt, bis ein kleiner Teil der Lösung mit Essigsäure angesäuert Indigo nicht mehr entfärbt. In der Folge werden 100 ml der Lösung in Gegenwart von Stärkelösung als Indikator mit Jodlösung titriert. Das aus dem Thiosulfat gebildete Tetrathionat wird in salzsaurem Medium mit Aluminium zu Schwefelwasserstoff reduziert und letzterer in Jodlösung abdestilliert. Zur Bestimmung von Sulfit wird Quecksilber(II)chlorid im Überschuß in 10 ml der mit Luft behandelten Lösung gelöst. Das Quecksilber(II)chlorid reagiert mit dem Thiosulfat unter Bildung von Quecksilber(II)sulfid und Schwefelsäure. Nach Ansäuern mit Salzsäure kann das Schwefeldioxyd abdestilliert und bestimmt werden. Bei diesem Verfahren geht nach Angaben der Verfasser nur Oxydation vor sich, deren Produkte Sulfit und Sulfat sind. Letzteres wird durch die Bestimmung des Sulfatgehaltes einer neuen Probe der Untersuchungssubstanz bzw. der mit Luft behandelten Lösung berücksichtigt. Aus dem Sulfitwert muß selbstverständlich die während der Oxydation des Dithionits entstandene Sulfitmenge abgezogen werden. Unseres Erachtens ist dieses Verfahren aus den bereits erwähnten prinzipiellen Gründen (Disproportionierung des Dithionits) unbrauchbar.

* Siehe Fußnote auf S. 273.

Tabelle II

Einwaage Dithionit g/500 ml	Bestimmung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$				Bestimmung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ u. SO_3				Bestimmung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$				$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ - Gehalt berechnet		$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - Gehalt berechnet		SO_3 - Gehalt berechnet		Summe	
	Dithio- mitfö- sung ml	Verbraucht 0,1n I_2 -Lösg. ml		Dithio- mitfö- sung ml	Verbraucht 0,1n NaOH -Lösg. ml		Dithio- mitfö- sung ml	Verbraucht 0,1n NaOH -Lösg. ml		Dithio- mitfö- sung ml	Verbraucht 0,1n NaOH -Lösg. ml		ein- zeln	M.- Wert	ein- zeln	M.- Wert	ein- zeln	M.- Wert	ein- zeln	M.- Wert
		einzel	M.-Wert		einzel	M.-Wert		einzel	M.-Wert		einzel	M.-Wert								
2,0534	20,00	10,23	10,22	50,00	10,80	10,80	50,00	10,80	10,80	50,00	9,33	9,33	66,01	10,65	5,93	6,01	1,12	0,99	83,71	84,00
		10,22	10,22		10,81	10,80		10,81	10,80		9,32	9,33								
		10,21	10,22		10,79	10,80		10,79	10,80		9,33	9,35								
		10,22	10,22		10,80	10,80		10,80	10,80		9,35	9,35								
2,0010	20,00	9,99	9,99	50,00	10,47	10,47	50,00	10,47	10,47	50,00	9,09	9,08	65,82	11,41	6,01	6,01	0,80	0,98	84,04	84,00
		10,01	9,99		10,47	10,47		10,47	10,47		9,08	9,08								
		9,99	9,99		10,48	10,48		10,48	10,48		9,08	9,08								
		9,98	9,98		10,46	10,46		10,46	10,46		9,08	9,08								
1,9890	20,00	9,97	9,96	50,00	10,50	10,48	50,00	10,50	10,48	50,00	9,07	9,07	65,80	11,41	6,25	6,06	0,98	0,99	84,24	84,00
		9,96	9,96		10,48	10,48		10,48	10,48		9,08	9,08								
		9,95	9,95		10,48	10,48		10,48	10,48		9,06	9,06								
		9,95	9,95		10,48	10,48		10,48	10,48		9,07	9,07								
2,0480	20,00	10,22	10,23	50,00	—	—	50,00	—	—	50,00	—	—	65,76	—	—	—	—	—	84,02	84,00
		10,23	10,23		—	—		—	—		—	—								
		10,22	10,22		—	—		—	—		—	—								
		10,24	10,24		—	—		—	—		—	—								
2,0810	—	—	10,39*	50,00	10,96	10,96	50,00	10,96	10,96	50,00	9,48	9,48	—	11,03	6,17	6,06	1,06	0,98	84,02	84,00
		—	10,39*		10,95	10,95		10,95	10,95		9,48	9,48								
		—	10,39*		10,96	10,96		10,96	10,96		9,48	9,48								
		—	10,39*		10,95	10,95		10,95	10,95		9,47	9,47								

* Aus dem entsprechenden Wert der vorangehenden Zeile berechnet,

Zersetzung und Oxydation des festen Dithionits

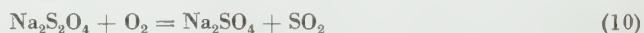
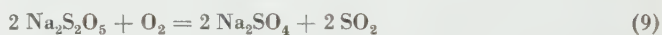
Bevor wir auf die Besprechung unseres Verfahrens eingehen, möchten wir uns mit den von anderen Verfassern [18] und auch von uns beobachteten Zersetzungs- und Oxydationsvorgängen in festem Natriumdithionit befassen.

Nach unseren Untersuchungen läßt sich die Disproportionierung der Dithionite auch in fester Phase mit folgender Gleichung beschreiben:



Dieser Vorgang verläuft schneller mit der Erhöhung der Temperatur. Eine aus dem Handel bezogene Dithionitprobe wurde unter Vakuum in einem Glasrohr zugeschmolzen und 3 Stunden bei 70° C gehalten. Der Dithionitgehalt dieser Probe sank während dieser Zeit von 66% auf nur 22%. Der Thiosulfat- und der Pyrosulfatgehalt der Probe nahm dagegen der Gleichung (7) entsprechend zu.

Der Oxydationsvorgang der Dithionite an der Luft kann mit folgenden Gleichungen beschrieben werden:



Für die Richtigkeit der Gleichung (8) spricht die Tatsache, daß der Pyrosulfatgehalt der Dithionite allgemein höher als ihr Thiosulfatgehalt liegt. Die Wahrscheinlichkeit der Gleichungen (9) und (10) wird durch den leicht nachweisbaren Sulfatgehalt der Dithionite, sowie durch den stets empfindbaren Schwefeldioxydgeruch der Präparate erhöht.

*Die Bestimmung von Thiosulfat und von Pyrosulfat**

Die bereits beschriebenen Methoden bestimmen nur die Sulfite, entscheiden aber nicht, ob dieselben in Form von Sulfiten oder Pyrosulfiten vorhanden sind. Wir waren bestrebt ein Verfahren zu schaffen, mit welchem diese Frage gelöst werden kann. Dies Bestreben findet seine Begründung in den beschriebenen Zersetzungs- und Oxydationsvorgängen. Zur Bestimmung des Pyrosulfits (evtl. Schwefeldioxyds) neben Thiosulfat schlagen wir deshalb ein acidimetrisches Verfahren vor.

Zwecks Messung beider Komponenten wird ein genau gewogener Teil der „konvertierten“ Dithionitlösung [Siehe I. Jodometrische Bestimmung

* Im Falle eines nach Schwefeldioxyd riechenden Präparats wird die Gesamtmenge von Pyrosulfat und Schwefeldioxyd bestimmt.

des Dithionits neben Thiosulfat, Pyrosulfit und Schwefeldioxyd (Sulfit*). Beschreibung des Verfahrens. Messung „B“ zur Bestimmung benutzt. Die Summe des aus Dithionit durch Umwandlung gebildeten und des ursprünglich vorhandenen Pyrosulfits (evtl. Schwefeldioxyds) wird mit Natronlauge gemessen, wobei als Indikator Thymolphthalein verwendet wird. Die Summe des bei der Umwandlung gebildeten und des ursprünglich vorhandenen Thiosulfats wird in derselben Lösung bestimmt.

Bekannterweise zersetzt sich Thiosulfat unter der Einwirkung von Silberionen, unter Bildung von Silbersulfid und Schwefelsäure. [Siehe Gleichung (3)]. Auf dieses Prinzip hat BODNÁR [19] ein acidimetrisches und SCHULEK [20] ein gewichtsanalytisches Verfahren zur Bestimmung von Thiosulfat neben Sulfiten ausgearbeitet. In unserem Falle mußte das Verfahren von BODNÁR etwas abgeändert werden. Es ist in seiner ursprünglichen Ausführungsform mit Sicherheit nur zur Messung kleiner Thiosulfatmengen verwendbar. In Gegenwart von Sulfit ist es zu langwierig und das Ergebnis nicht zufriedenstellend. Es kann bedeutend schneller und genauer gearbeitet werden, wenn die Lösung nach der Zugabe von Silbernitrat aufgekocht wird. Durch das Kochen wird die Zersetzung des Silberthiosulfats und das Zusammenfallen des Silbersulfidniederschlags in großem Maße gefördert. Auf Einwirkung der entstandenen starken Säure würde sich aus dem vorhandenen Sulfit Schwefeldioxyd entfernen. Um dies zu vermeiden, wird das Sulfit nach dem Titrieren mit Wasserstoffperoxyd zu Sulfat oxydiert. Der Silberionenüberschuß wird während des Kochens mit Kaliumchlorid entfernt. Nach dem Abkühlen wird die niederschlaghaltige Lösung mit Natronlauge von neuem titriert, wobei als Indikator Methylrot benutzt wird. Der Endpunkt ist hierbei gut zu beobachten. (Der Niederschlag muß nicht entfernt werden. Der Silberchloridniederschlag verdeckt die schwarze Farbe des beim Kochen sich zusammenfallenden Silbersulfids.)

Beschreibung des Verfahrens

Reagenzien:

- 0,1 n karbonatfreie Natronlauge,
- 5%ige Silbernitratlösung,
- 5%ige Kaliumchloridlösung,
- 3%ige, gegen Methylrot neutralisierte Wasserstoffperoxyd-Lösung,
- 0,1%ige, alkoholische (96%) Thymolphthaleinlösung,
- 0,2%ige, alkoholische (96%) Methylrotlösung.

50,00 ml der bereits „konvertierten“ Dithionit-Lösung werden in einem 200 ml Erlenmeyerkolben mit Glasstöpsel mit Wasser auf etwa 70 ml ergänzt und in Gegenwart von 10 Tropfen Thymolphthalein-Lösung als Indikator

* Siehe Fußnote auf S. 273 .

mit 0,1n Natronlauge bis zur blauen Farbe titriert. Die verbrauchte 0,1n Natronlauge ist dem ursprünglich vorhandenen und dem während des Konvertierens aus dem Dithionit entstandenen Pyrosulfit, dann dem evtl. vorhandenen Schwefeldioxyd proportional. Die Anzahl ml der verbrauchten 0,1n Lauge wurde mit *-c-*, die auf 0,1000 g Untersuchungssubstanz umgerechnete Anzahl ml 0,1n Natronlauge mit *-C-* bezeichnet. Ist die nach I. bestimmte Dithionitmenge bekannt, kann die Gesamtmenge des Pyrosulfits und Schwefeldioxyds berechnet werden. Nun wird der austitrierten Lösung 8 ml 5%ige Silbernitratlösung zugefügt, das Reaktionsgemisch durchgeschüttelt, dann mit 20 ml 3%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung versetzt. Die Lösung wird samt Niederschlag aufgekocht. Um den Silberionenüberschuß zu entfernen versetzt man das kochend heiße Reaktionsgemisch mit 10 ml 5%iger Kaliumchloridlösung. Das niederschlaghaltige Reaktionsgemisch wird nach Abkühlen in Gegenwart von 2 Tropfen Methylrot als Indikator mit 0,1n Natronlauge titriert. Die Anzahl ml der 0,1n NaOH-Lösung wird mit *-d-*, die auf 0,1000 g Versuchssubstanz umgerechnete Alkalimenge mit *-D-* bezeichnet. Ist die nach I. bestimmte Dithionitmenge bekannt, so kann die Menge des Thiosulfats auch berechnet werden.

Das Äquivalentgewicht des Natriumdithionits ist in diesem Verfahren im Sinne von Gleichung (7) gleich Molekulargewicht = 174,126.

Das Äquivalentgewicht des Natriumpyrosulfits beträgt die Hälfte des Molekulargewichtes = 95,054.

Das Äquivalentgewicht des Schwefeldioxyds beträgt die Hälfte des Molekulargewichtes = 32,030.

Das Äquivalentgewicht des Natriumthiosulfats beträgt im Sinne der Gleichung (3) die Hälfte des Molekulargewichtes = 79,056.

Die Meßergebnisse sind in den entsprechenden Kolonnen der Tabelle II zusammengefaßt.

III. Bestimmung des Schwefeldioxyd- (Sulfit*)-Gehaltes der „Dithionite“

In den Kapiteln I und II dieser Arbeit haben wir zwei jodometrische und zwei acidimetrische Verfahren beschrieben, mit deren Hilfe Dithionit-, Thiosulfat-, ferner Pyrosulfit und Schwefeldioxyd (Sulfit*) auch nebeneinander bestimmt werden können. Aus den Ergebnissen dieser Messungen können wir nämlich die Menge von vier Komponenten berechnen. — Da neben Pyrosulfit freies Schwefeldioxyd, oder Sulfit, aber keinesfalls beide auf einmal vorhanden sein können, muß noch entschieden werden, ob die vierte Komponente Sulfit oder Schwefeldioxyd ist. Dies kann durch Berechnen erfolgen.

Die im Kapitel I beschriebenen zwei Bestimmungsmethoden („A“ und „B“) sind jodometrisch. In diesen Verfahren werden aber nicht nur das

* Siehe Fußnote S. 273.

Dithionit, bzw. das aus ihm während des Konvertierens entstandene Thiosulfat und Pyrosulfit, sondern auch das ursprünglich vorhandene Pyrosulfit und Thiosulfat, evtl. auch Schwefeldioxyd, oder Sulfit gemessen. Aus der Differenz der beiden Messungen ($A-B$) konnte, wie bereits erwähnt, der Dithionitgehalt berechnet werden.

Ist die Menge des Dithionits bekannt, so kann mit Hilfe der Gleichungen (5) und (6) berechnet werden, wieviel ml der Jodlösung (A bzw. B) zur Oxydation des ursprünglich vorhandenen Thiosulfats, Pyrosulfits und Schwefeldioxyds (evtl. Sulfits) verbraucht wurde.

Durch die im Kapitel II beschriebene zweite (mit Methylrot indizierte) Säuremessung erhielten wir Angaben über die gesamte, d. h. über die vor dem Konvertieren vorhandene und über die während des Konvertierens entstandene Thiosulfatmenge. Die auf 0,1000 g Untersuchungssubstanz umgerechneten ml 0,1n Natronlauge wurden mit $-D-$ bezeichnet. Ist der Gehalt an Dithionit bekannt, so kann mit Hilfe von Gleichung (2) berechnet werden, wieviel ml der verbrauchten 0,1n Natronlauge (D) auf das ursprünglich vorhandene Thiosulfat — auf 0,1000 g Einwaage umgerechnet — entfallen.

Bei der im Kapitel II beschriebenen ersten Säuremessung haben wir als Indikator Thymolphthalein benutzt. Die ml der diesmal verbrauchten 0,1n Natronlauge sind der gesamten Menge des ursprünglich vorhandenen Pyrosulfits bzw. Schwefeldioxyds und des im Laufe des Konvertierens aus dem Dithionit entstandenen Pyrosulfits proportional. Die auf 0,1000 g Einwaage umgerechnete Anzahl ml 0,1n Natronlauge wurde mit $-C-$ bezeichnet.

Ist die Menge des Dithionits bekannt, so kann auf Grund der Gleichung (2) (ebenfalls auf 0,1000 g Einwaage) berechnet werden, wieviel ml 0,1n Natronlauge für die während des Konvertierens aus dem Dithionit entstandene Pyrosulfitmenge verbraucht wurde. Aus der Differenz der Anzahlen ml 0,1n Natronlauge kann die ursprünglich, d. h. vor dem Konvertieren vorhandene Menge Pyrosulfit und Schwefeldioxyd berechnet werden. Nachdem auch der Thiosulfatgehalt unserer Untersuchungssubstanz berechnet wurde, kann aus der Anzahl ml 0,1n J_2 -Lösung (A) der Messung „ A “ auch diejenige Menge der 0,1n Jodlösung berechnet werden, die zur Oxydation von Pyrosulfit und Schwefeldioxyd verbraucht wurde.

Es soll ferner bemerkt sein, daß das Äquivalentgewicht des Pyrosulfits bei acidimetrischer Titration die Hälfte und im Falle einer jodometrischen Messung ein Viertel des Molekulargewichtes beträgt. Das Äquivalentgewicht des Schwefeldioxyds ist dagegen bei acidimetrischer Titration (bei Gebrauch von Thymolphthalein) ebenso wie bei der jodometrischen gleich der Hälfte des Molekulargewichtes.

Es ist also leicht einzusehen, daß — sobald das Zweifache der ml der für die „Sulfite“ verbrauchten 0,1n Natronlauge mehr als die ml der für dieselben verbrauchten 0,1n Jodlösung beträgt — unsere Untersuchungssubstanz

neben Pyrosulfit auch Schwefeldioxyd enthält. Insofern zwischen dem Zweifachen des Laugenverbrauchs und des Jodverbrauchs kein Unterschied besteht, so kann nur Pyrosulfit vorhanden sein. Aus der Differenz kann die Menge des Schwefeldioxyds und aus dem Rest die des Pyrosulfits berechnet werden. Hieraus folgt, daß falls die Untersuchungssubstanz außer Pyrosulfit nicht Schwefeldioxyd, sondern normales Sulfit enthält, der Verbrauch an 0,1n Jodlösung des „Sulfits“ größer als das Zweifache des Säureverbrauchs sein wird. In diesem Falle kann aus dem Säureverbrauch das Pyrosulfit und aus der Differenz die Menge des normalen Sulfits berechnet werden.

Das von uns untersuchte Dithionit roch nach Schwefeldioxyd. Auf Grund der Messungen wurde nachgewiesen, daß das Dithionit — neben Pyrosulfit — unseres Erachtens auch adsorptiv gebundenes Schwefeldioxyd enthalten hat. Es kann daher angenommen werden, daß die nach Schwefeldioxyd riechenden Dithionite neben Thiosulfat, Pyrosulfit und Sulfat normales Sulfit nicht enthalten.

Zum Entfernen von Sauerstoff aus Gasgemischen wird in der Praxis eine alkalische Lösung der Dithionite benutzt. Mit der Analyse solcher Lösungen haben wir uns bis jetzt nicht befaßt. Gelegentlich ihrer Analyse müssen unserer Meinung nach nur die jodometrischen Meßungen geändert werden, da das Konvertieren auch in alkalischem Medium durchführbar ist. Unter solchen Umständen muß die jodometrische Messung in mit Essigsäure leicht angesäuerter Lösung durchgeführt werden. Die Menge der Alkalien (Alkalihydroxyd, Alkalicarbonat) kann in diesem Falle aus der in Gegenwart von Thymolphthalein ausgeführten alkalimetrischen Titration berechnet werden.

Berechnung der Resultate

Mit den in Vorschlag gebrachten Verfahren haben wir die Analyse von mehreren aus dem Handel bezogenen Natriumdithionitmustern durchgeführt. Zur Erleichterung der Berechnung der Analysenresultate führen wir nun die von uns gebrauchten, einfachen Formeln im folgenden an.

Bestimmung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

Messung „A“:

Einwaage an Natriumdithionit: $-M_1$ - g. Verbrauchte 0,1n J_2 -Lösung: $-a$ - ml.
Der auf 0,1000 g Einwaage berechnete J_2 -Verbrauch: $-A$ - ml.

$$A = \frac{a}{M_1 \cdot 10}$$

Messung „B“:

Einwaage an Natriumdithionit: $-M_2$ - g in 500 ml Lösung.
Die zu 20,00 ml Lösung verbrauchte 0,1n J_2 -Lösung: $-b$ - ml.
Der auf 0,1000 g Einwaage berechnete J_2 -Verbrauch: $-B$ - ml 0,1n J_2 -Lösung.

$$B = \frac{b \cdot 2,5}{M_2}$$

Berechneter Gehalt an Natriumdithionit = $[A - B] \cdot 4,9747\% \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

Bestimmung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ *Messung „C“:*Einwaage an Natriumdithionit $-M_2$ - g in 500 ml Lösung.Die zu 50,00 ml Lösung verbrauchte 0,1n NaOH-Lösung: $-c$ - ml (Indikator: Thymolphthalein).Der auf 0,1000 g Einwaage berechnete Natronlauge-Verbrauch: $-C$ - ml 0,1n NaOH-Lösung.

$$C = \frac{c}{M_2}$$

Der berechnete Pyrosulfitgehalt des untersuchten Dithionits =

$$= \left[B - \left(\frac{A - B}{3,5} \right) - C - \frac{D}{2} \right] \cdot 9,5054 \% \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$$

Bestimmung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ *Messung „D“:*Einwaage an Natriumdithionit $-M_2$ - g in 500 ml Lösung.Die zu 50,00 ml Lösung verbrauchte 0,1n NaOH-Lösung: $-d$ - ml (Indikator: Methylrot).Der auf 0,1000 g Einwaage berechnete Natronlaugeverbrauch = $-D$ - ml 0,1n NaOH-Lösung.

$$D = \frac{d}{M_2}$$

Der berechnete Thiosulfatgehalt des untersuchten Dithionits =

$$= \left[D - \left(\frac{A - B}{3,5} \right) \right] \cdot 7,9056 \% \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

Bestimmung von SO_2 (evtl. Na_2SO_3^*)

Der berechnete Schwefeldioxydgehalt des untersuchten Dithionits =

$$= \left[2C + \frac{D}{2} - B \right] \cdot 3,2030 \% \text{ SO}_2$$

* Ist $-B-$ größer als $2C + \frac{D}{2}$, so enthält das untersuchte Dithionit anstelle vom Schwefeldioxyd Natriumsulfit. In diesem Falle beträgt der Natriumsulfitgehalt des untersuchten Dithionits:

$$\left[B - 2C - \frac{D}{2} \right] \cdot 6,3027 \% \text{ Na}_2\text{SO}_3.$$

Gleichzeitig ändert sich aber auch die Berechnung der Menge an Pyrosulfit. — Der Pyrosulfitgehalt des untersuchten Dithionits:

$$\left[C - \left(\frac{A - B}{3,5} \right) \right] \cdot 9,5054 \% \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$$

Die Genauigkeit der Verfahren beträgt etwa $\pm 0,5\%$.

Wir sprechen an dieser Stelle Herrn Univ. Adjunkt E. Kőrös unseren Dank für die mit ihm geführten wertvollen Diskussionen aus.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde ein neues Verfahren zur Bestimmung von Dithionit, Thiosulfat, Pyrosulfit und Schwefeldioxyd (bzw. Sulfit) nebeneinander in Vorschlag gebracht. — Das Verfahren beruht auf der Tatsache, daß das Dithionit sich beim Erwärmen in neutraler, wäßriger Lösung in Bisulfit und Thiosulfat disproportioniert [s. Gleichung (2)], während das ursprünglich vorhandene Bisulfit (Sulfit) bzw. Thiosulfat unverändert bleibt. — Der Jodverbrauch des Dithionits vor und nach der Disproportionierung [s. Gleichung (5) u. (6)] sind verschieden, welcher Umstand nicht nur die Berechnung der Menge Dithionits, sondern auch die der Gesamtmenge des Pyrosulfits, des Thiosulfats und des Schwefeldioxyds (Sulfits) ermöglicht. — Andererseits kann der Pyrosulfit- und Schwefeldioxydgehalt nach der Disproportionierung der Untersuchungssubstanz in Gegenwart von Thymolphthalein als Indikator mit $0,1n$ NaOH-Lösung gemessen werden. — Wird dieselbe (austitrierte) Probe der disproportionierten Dithionitlösung mit überschüssigem Silbernitrat [s. Gleichung (3)], dann mit wenig H_2O_2 versetzt, so kann die Gesamtmenge des Dithionits und Thiosulfats durch Titrieren der gebildeten Schwefelsäure nach Fällung des überschüssigen Silbers acidimetrisch ermittelt werden. Aus allen diesen Daten kann der Gehalt an Dithionit, Thiosulfat, Pyrosulfit und Schwefeldioxyd (gegebenenfalls Sulfit) in einem Gemisch rechnerisch erhalten werden. — Zur Erleichterung der Berechnung der Analysenresultate werden vereinfachte Formeln angegeben. Die in Vorschlag gebrachte Analysenmethode ermöglicht die Verfolgung der freiwillig ablaufenden Umwandlung der wenig stabilen Dithionite.

LITERATUR

1. E. SCHULEK, F. Kőrös: Magyar Kém. Folyóirat **61**, 321 (1953).
2. H. ZOCHER, HJ. SAECHTLING: Z. anal. Chem. **117**, 392 (1939).
3. A. SEYEWETZ, A. BLOCH: Bull. Soc. Chim. Paris (3) **35**, 293 (1906).
4. J. H. SMITH: J. Amer. Chem. Soc. **43**, 1307 (1921).
5. E. ORLOFF: Z. Russ. fis.-chim. Obsč. **36**, 1311 (1904).
6. E. BOSSHARD, W. GROB: Chem. Ztg. **37**, 423, 437 (1913).
7. E. RUPP: Chem. Ztg. **49**, 42 (1925).
8. E. H. EKKER: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **13**, 36 (1894).
9. G. BRUHNS: Z. angew. Chem. **33**, 92 (1920).
10. F. MOHR: Z. anal. Chem. **12**, 138 (1873).
11. R. FEIBELMANN, W. MEVES: Melliand Textilber. **10**, 804 (1929).
12. G. PANIZZON: Melliand Textilber. **12**, 119 (1931).
13. F. DE BACHO: Giorn. Chim. ind. appl. **3**, 501 (1921).
14. R. WOLLAK: Z. analyt. Chem. **80**, 1 (1930).
15. E. SCHULEK, E. Kőrös, L. MAROS: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Köz. **7**, 91 (1955); Acta Chim. Hung. **10**, 291 (1955).
16. J. MEYER: Z. anorg. Chem. **34**, 56 (1903).
17. A. BINZ, W. SONDAG: Ber. dtsch. Chem. Ges. **38**, 3830 (1905).
18. GMELINS Handbuch der anorg. Chemie **8**. Aufl. System-Nummer 2. (Verlag Chemie) 1928.
19. J. BODNÁR: Z. anal. Chem. **53**, 37 (1914).
20. E. SCHULEK: Magyar Kém. Folyóirat **29**, 1 (1923).

DATA ON THE ANALYSIS AND CHEMISTRY OF DITHIONITES

E. SCHULEK and L. MAROS

{INSTITUTE OF INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY, L. EÖTVÖS UNIVERSITY BUDAPEST}

Received February 5, 1958

Summary

A new method was evolved by the authors for the determination of dithionite, thio-sulphate, pyrosulphite and sulphur dioxide (and sulphite, respectively) in the presence of each other. The method is based on the observation that dithionite when heated in a neutral aqueous solution disproportionates into disulphite and thiosulphate [see equ. (2)] whereas the originally present disulphite (sulphite) and thiosulphate, respectively, remain unchanged.

The iodine consumption by dithionite proved to be different before and after disproportionation, respectively [cf. equations (5) and (6)]. This makes possible the determination, besides of the quantity of dithionite, also of the combined amount of pyrosulphite, thiosulphate, and sulphur dioxide (sulphite). In addition, after the disproportionation of the tested substance, its content of pyrosulphite and sulphur dioxide can be measured by titration with 0,1 *N* sodium hydroxide in the presence of thymolphthalein as indicator.

When, however, the titrated solution of disproportionated dithionite is treated with excess silver nitrate [see equ. (3)] and some hydrogen peroxide, the combined amount of dithionite and thiosulphate can be determined by acidimetry in that after the precipitation of excess silver, the formed sulphuric acid is titrated. On the basis of these data, the content of dithionite, thiosulphate, pyrosulphite and sulphur dioxide (eventually sulphite) of a given mixture can be calculated.

Simplified formulae are given by the authors to facilitate the calculation of analytical results. The suggested method of analysis makes it possible to follow the spontaneous conversion of the less stable dithionites.

ДАННЫЕ К АНАЛИТИКЕ И ХИМИИ ДИТИОНИТОВ (СОЛЕЙ ГИДРОСЕРНИСТОЙ КИСЛОТЫ)

Э. ШУЛЕК и Л. МАРОШ

(Институт неорганической и аналитической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт)

Поступило 5. февраля 1958 г.

Резюме

Авторы предлагают новый метод для определения дитионита, тиосульфата, пиросульфита и двуокиси серы (собственно сульфита) при их совместном присутствии. Метод основывается на том, что дитионит при нагревании его нейтрального водного раствора диспропорционируется в бисульфит и тиосульфат [смотри уравнение (2)], а присутствующие уже ранее в смеси бисульфит (сульфит) и тиосульфат остаются без изменения.

Потребление иода дитионитом перед и после диспропорционирования различное [смотри уравнения (5) и (6)]. Это обстоятельство позволяет вычислить не только количество дитионита, но и общее количество пиросульфита, тиосульфата и двуокиси серы (сульфита). С другой-же стороны после диспропорционирования исследуемого вещества содержание пиросульфита и двуокиси серы может быть определено титрованием 0,1 *N* раствором едкого натра в присутствии индикатора тимолфталейна.

Если-же оттитрованный раствор диспропорционированного дитионита обработать взятым в избытке нитратом серебра [смотри уравнение (3)], а затем небольшим количеством перекиси водорода, то общее количество дитионита и тиосульфата можно определить ацидиметрически таким образом, что после осаждения избытка серебра проводят титрование образовавшейся серной кислоты. Из этих данных с помощью расчетов можно определить в любой смеси количество дитионита, тиосульфата, пиросульфита и двуокиси серы (или сульфита).

Для облегчения вычисления результатов анализа авторы приводят упрощенные формулы. Предложенный метод анализа позволяет следить за самопроизвольно происходящими превращениями малостабильных дитионитов.

Prof. Dr. Elemér SCHULEK	}	Budapest, VIII., Múzeum körút 4/b.
László MAROS		

INVESTIGATIONS ON CATALYSTS, XXIV.*

INVESTIGATIONS ON RANEY-NICKEL CATALYSTS, III.

EFFECT OF VARIOUS ALKALIES APPLIED FOR EXTRACTION, ON THE HYDROGENATION ACTIVITY OF RANEY-NICKEL PREPARATIONS

Z. CSÜRRÖS and J. PETRÓ

(*Institute of Organic Chemical Technology, Technical University, Budapest*)

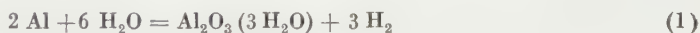
Received February 20, 1958

Introduction

The hydrogenation activity of Raney-nickel preparations is known to be appreciably affected by the conditions of preparation. Although a great number of effects were already studied, to the best of our knowledge it has not so far been investigated whether catalytic activity is influenced by the nature of alkali applied for extraction and if it does, how its mechanism works. In the present study we set the aim to clear up this problem.

Earlier studies

The patent specifications of RANEY [1, 2] include a rather broad range of solvents to be used for extracting aluminium. Whilst mainly sodium hydroxide is being applied, any solvent can be used which does not attack nickel, only dissolving the inactive component (*e. g.* cold or hot water at b. p. under atmospheric or higher pressure). Boiling point may be raised by adding sucrose, salt or any other water-soluble substance. On treatment with water, aluminium reduces water during development of hydrogen



This way of preparing the catalyst is a rather slow process even when working in a closed system under elevated pressure.

The use of sodium hydroxide or carbonate as a solvent is more widespread.

Applying sodium hydroxide as solvent, the catalyst is obtained in an extremely fine dispersion [1]. The extraction of aluminium is expressed by the equation



* Z. CSÜRRÖS, J. PETRÓ and J. MÉRÉSZ-NÁDAS: Investigations on Catalysts, XXIII. Periodica Polytechnica [Ch] 1, 169 (1957).

According to the patent specification [1], when aluminium is not completely extracted by sodium hydroxide and 5—10% is the residual quantity of aluminium, then the residue is present in the catalyst as a mixture of metallic aluminium and $\text{Al}_2\text{O}_3(3 \text{ H}_2\text{O})$. When, however, a quantity of sodium hydroxide leaving a residue of 40—50% of aluminium is applied, then the residue consists mainly of $\text{Al}_2\text{O}_3(3 \text{ H}_2\text{O})$.

RANEY found in his later experiments [2] that catalysts may also be prepared by reacting a nickel-aluminium alloy with a solution of sodium carbonate at boiling temperature. This reaction proved to yield an insoluble compound of the composition $\text{Al}_2\text{O}_3(3 \text{ H}_2\text{O})$. RANEY suggested that the reaction between water and aluminium [cf. equ. (1)] is activated by sodium carbonate, raising the boiling point. It has not been studied whether sodium carbonate reacts with aluminium or not.

Experimental technique

The apparatus and the technique of measurements were similar to those described earlier [3].

On studying the activity of catalysts, suitable model substances were chosen so as to have compounds containing various functional groups: aliphatic double bond (eugenol), keto-group (benzophenone, acetone), aldehyde group (benzaldehyde), nitrile group (benzyl cyanide) and nitro-group (nitrobenzene). Samples of 0.01 mole were used in each test, complementing the total volume with anhydrous ethanol to 14 ml.

1 ml doses of the catalyst were applied with the use of an exactly delivering glass pipe. In a series of experiments, 0.001 mole of dimethylaniline was applied as promoter. All experiments were carried out at room temperature, under atmospheric pressure.

Own experiments

I. Preparation of catalysts

Commercial Ni-Al alloy (Ni 48%, Al 52%) pulverized and screened by sieve 30 served as initial substance.

The optimum conditions of preparing catalyst by extraction with sodium hydroxide have already been studied by us earlier [3]. In order to compare the activity of sodium hydroxide and other alkalis, a type of catalyst of the highest activity prepared by NaOH-extraction (catalyst 1) was selected (cf. catalyst prepared at 50° in literature [3]).

The activity of all other catalyst was referred to that of this model catalyst. Several types of catalyst were prepared with each alkali, to understand the effect of altered conditions of preparation on activity, and to reach an optimum condition, respectively.

Characteristic conditions of preparation of the various catalysts are disclosed by Table I.

II. Investigation of the activity of catalysts

Various model compounds selected so as to include different functional groups as unsaturated (double) bonds, carbonyl, cyan and nitro groups, were hydrogenated with the aim to study the activity of the produced catalysts.

On reducing *eugenol* (Fig. 1), we found this compound to be sensitive to the nature of the alkali applied for extracting aluminium. In the case

Table I
Conditions of preparation and characteristic data of catalysts

No. of catalyst	Alkali	Time (hrs.)	Temperature	Time (hrs.)	Temperature	Time	Temperature	Ni %
		of addition		of extraction		of post-treatment		
1	NaOH	1	23—30°	1	50°	20 mins.	—	89,8
2	KOH	1	20—30°	1	50°	20 mins.	—	62,3
3	KOH	1	15—20°	1	25°	20 mins.	—	69,0
4	KOH	1	10—20°	3	25°	20 mins.	—	70,8
5	K ₂ CO ₃	1	15—20°	2,5	50°	20 mins.	—	63,5
6	K ₂ CO ₃	1	50°	2,5	80°	20 mins.	—	59,5
7	K ₂ CO ₃	1	50°	2,5	50°	20 mins.	50° KOH present	71,6
8	K ₂ CO ₃	1	50°	2,5	50°	20 mins.	80° KOH present	80,9
9	K ₂ CO ₃	1	50°	2,5	50°	20 mins.	80° NaOH present	70,8
10	Na ₂ CO ₃	1	100°	8	100°	20 mins.	100° NaOH present	69,5
11	Na ₂ CO ₃	1	100°	6	100°	30 mins.	100° NaOH present	67,0
12	Na ₂ CO ₃	1	100°	5	100°	20 mins.	100° KOH present	62,8
13	NH ₄ OH	at once	—	20	100—150°	30 mins.	60° NaOH present	36,4
14	NH ₄ OH	at once	—	20	100—150°	—	—	60,8

Throughout the experiments 125 g of the alloy was reacted with 250 g of alkali. Post-treatments were carried out by stirring the catalyst in a solution of 50 g potassium or sodium hydroxide in 250 ml of distilled water at the temperatures and for the periods given in Table I.

When preparing catalysts 13 and 14, samples of 125 g alloy were autoclaved with 130 ml of 24% NH₄OH. In contrast to other preparations, the grey colour of the product indicated the low degree of aluminium extraction.

of the catalyst of normal extraction (No. 1) generally higher activities were observed, with the exception of catalysts 2, 4 and 5. With catalysts 8, 11 and 12, the initial rapid uptake of hydrogen became slower and the reduction was terminated before the uptake of the complete quantity of hydrogen calculated theoretically. This latter value is shown in the figures by horizontal dotted line.

Benzophenone (Fig. 2) was somewhat more sensitive to the conditions of preparation. The activity of products 3 and 7 was nearly identical with that of catalyst 1. Products 5, 10 and 11 showed similar activities. With product 11, hydrogen uptake over 200 ml became slower, whereas products

5 and 10 took up hydrogen quite steadily. Thus the reduction was ended earlier than with catalyst 1. Although preparations 8 and 9 were of high activity, product 12 proved to be far better. Catalysts 2, 4, 6 and 13 were

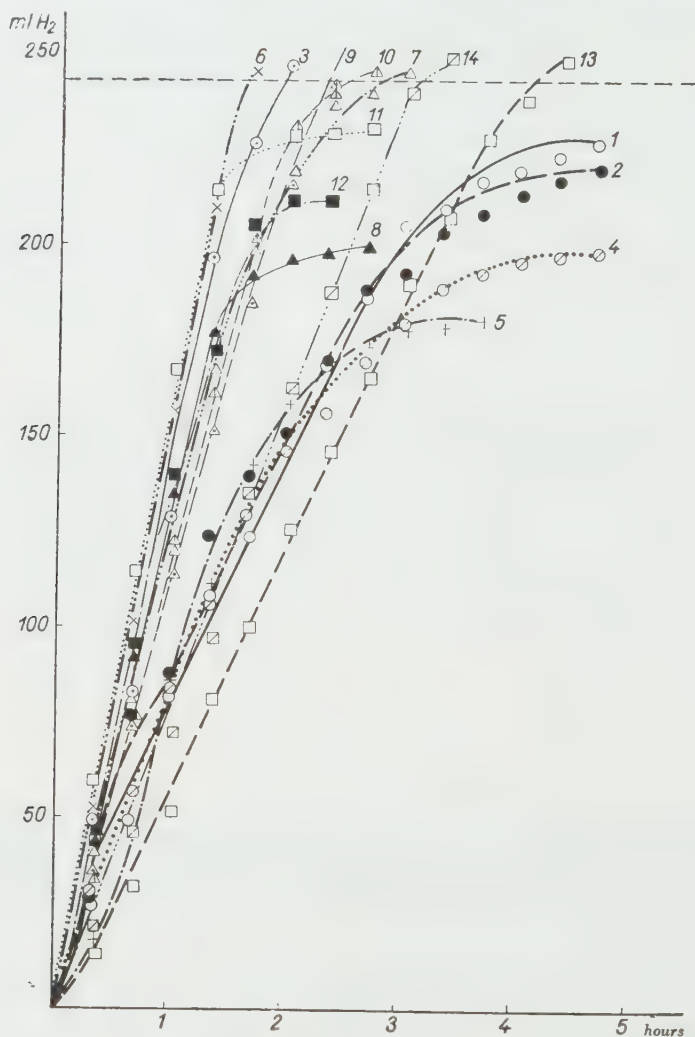


Fig. 1. Hydrogen uptake of eugenol
Legend of numbers of catalysts in Table I

of lower activity than catalyst 1, catalyst 2 having the poorest activity, followed by 13. With catalyst 14 no hydrogen uptake was observed, although this preparation proved to be efficient with eugenol.

Different activities were found with *acetone* (Fig. 3), indicating its sensitivity to the nature of extracting alkalies. Catalyst 11 was the best,

most active. Although catalysts 2, 4 and 5 showed quicker hydrogen uptake at the start than catalyst 1, this became slower at later periods. Thus the reduction required nearly the same time in each case. The activity of catalysts

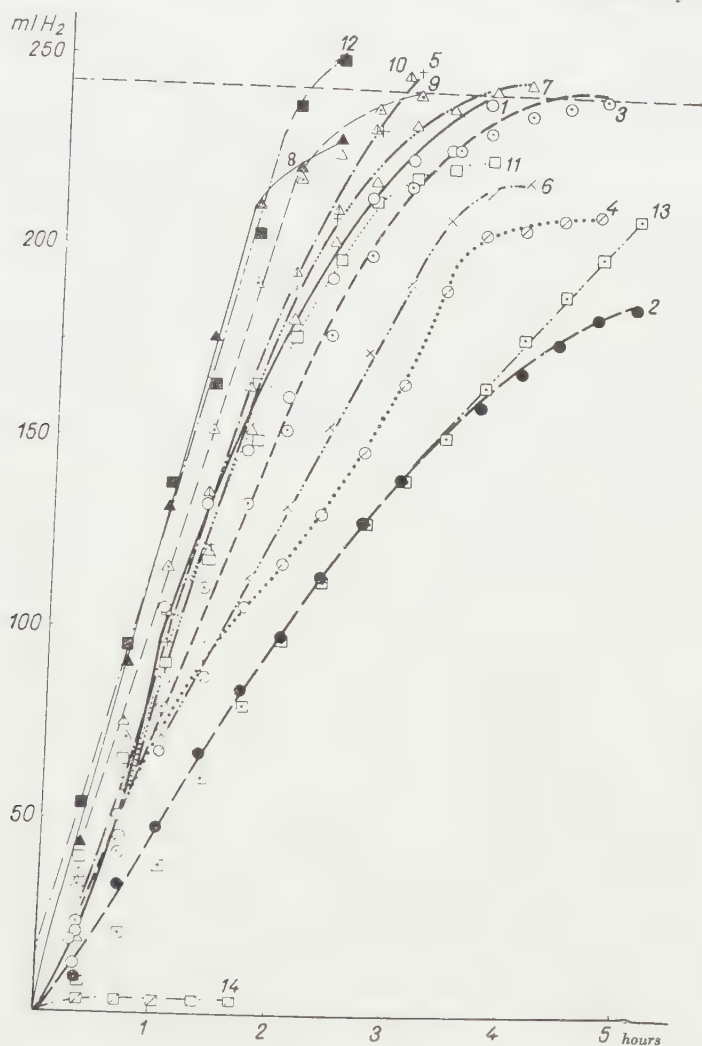


Fig. 2. Hydrogen uptake of benzophenone
Legend of numbers of catalysts in Table I

6, 7, 10 and 12 ranged far below that of catalyst 1. Catalysts 3 and 13 showed even poorer values. With catalysts 8 and 9 the quick initial hydrogen uptake was followed by a rapid decrease of speed. Catalyst 14 proved inefficient.

Benzaldehyde (Fig. 4) was found sensitive to the conditions of preparation as well. Catalysts 8, 9, 10 and 11 showed nearly the same activ-

ities as catalyst 1, followed by almost identical values of catalyst 4. Activity was higher with catalyst 12, and the highest with catalysts 6 and 7. In contrast to these, catalysts 2 and 5 had activities below that of catalyst 1. With cata-

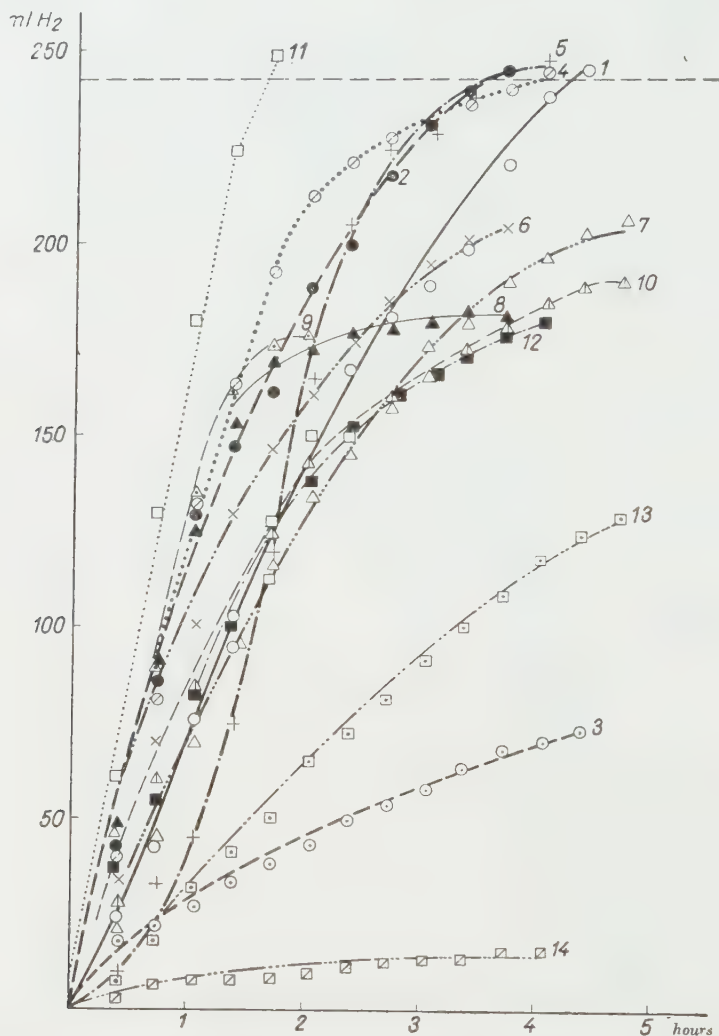


Fig. 3. Hydrogen uptake of acetone
Legend of numbers of catalysts in Table I

lyst 3, the hydrogen uptake was somewhat higher than half of the theoretical value, catalyst 13 showing even lower uptake values, 14 being of quite insignificant activity.

Benzyl cyanide proved to be less sensitive to the nature of alkalies (Fig. 5). Catalyst 7 was quite the best, followed closely by catalysts 4, 6 and 10.

Catalysts 8, 9, 11 and 12 showed activities approximating that of catalyst 1, quite adjacent values being found with catalysts 2, 3, 4 and 13. A slight activity was observed with catalyst 14 in this case.

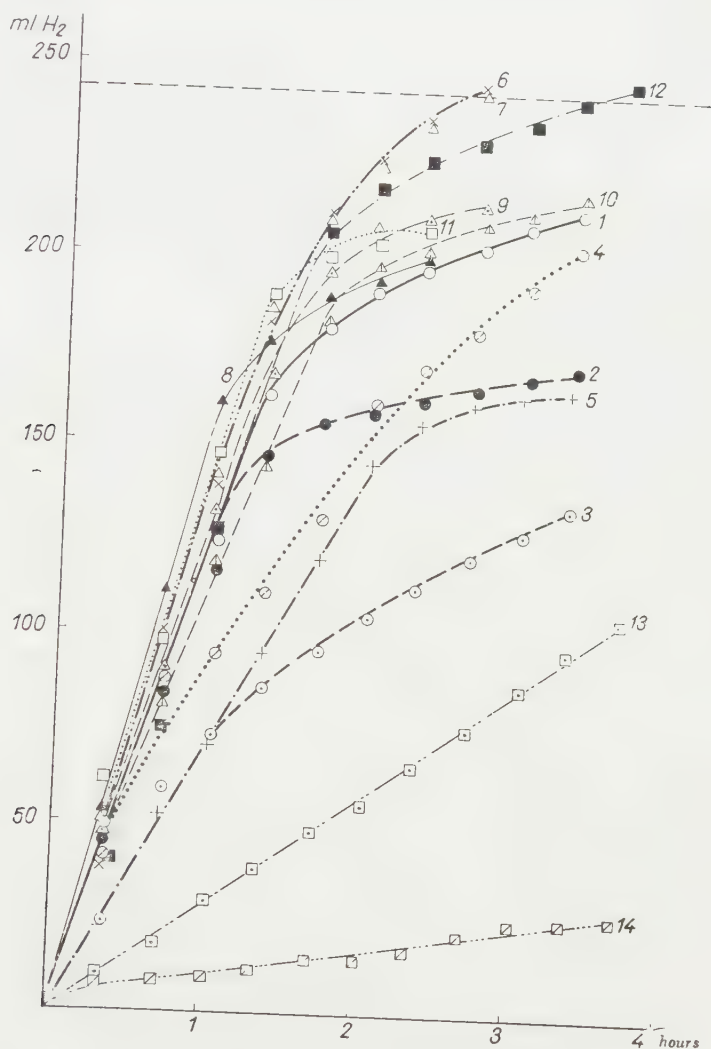


Fig. 4. Hydrogen uptake of benzaldehyde
Legend of numbers of catalysts in Table I

Nitrobenzene was extremely sensitive to the conditions of preparation (Fig. 6). Catalyst 1 disclosed the maximum activity, approximated at certain periods by catalysts 7, 8, 9 and 12. Although the values of hydrogen uptake were nearly similar with catalysts 2 and 3, longer periods were needed

for hydrogenation than with the previously mentioned ones. Activities appreciably decreased in the consecutive order: 6, 4, 14, 10, 11, 5 and 13.

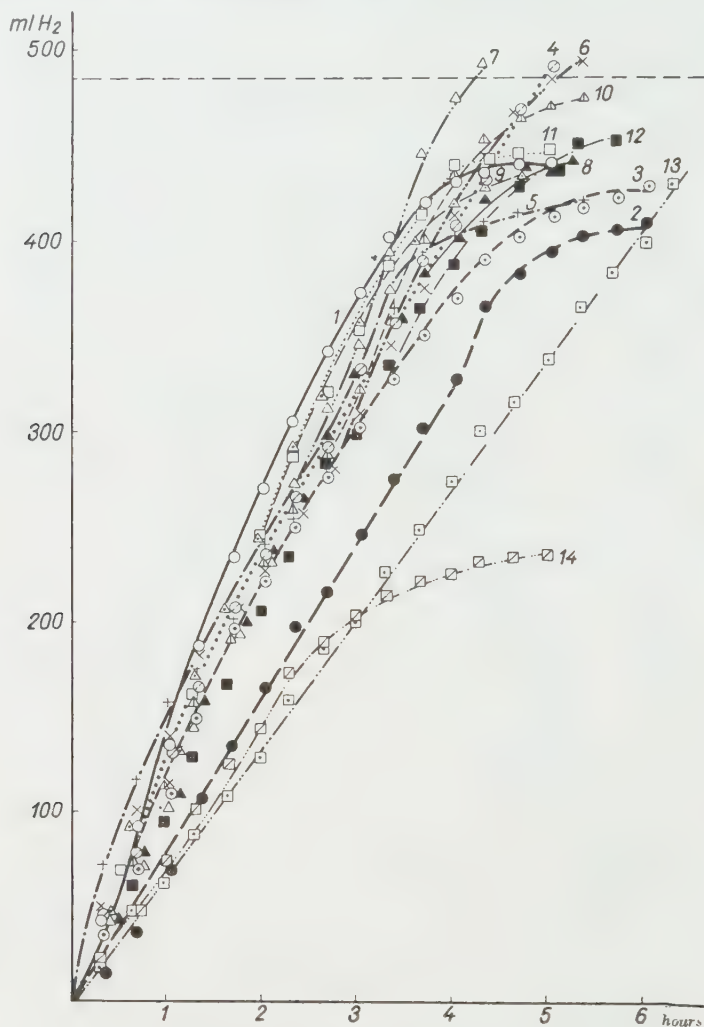


Fig. 5. Hydrogen uptake of benzyl cyanide
Legend of numbers of catalysts in Table I

The following series of experiments were carried out by adding to 0,01 mole of substrate 0,001 mole of dimethylaniline, the promoter which proved to be the best in our earlier experiments [4], and studying the changes taking place in the activity of catalysts by the addition.

The hydrogen uptake of *eugenol* (Fig. 7) was sometimes but not always promoted by dimethylaniline. Although hydrogen was taken up quicker

with catalyst 1, the final quantity did not exceed that without promoter (Fig. 1). Catalyst 12 proved to be the most efficient, just as catalyst 11. Both appeared to be rather inactive in the absence of dimethylaniline. Whilst the

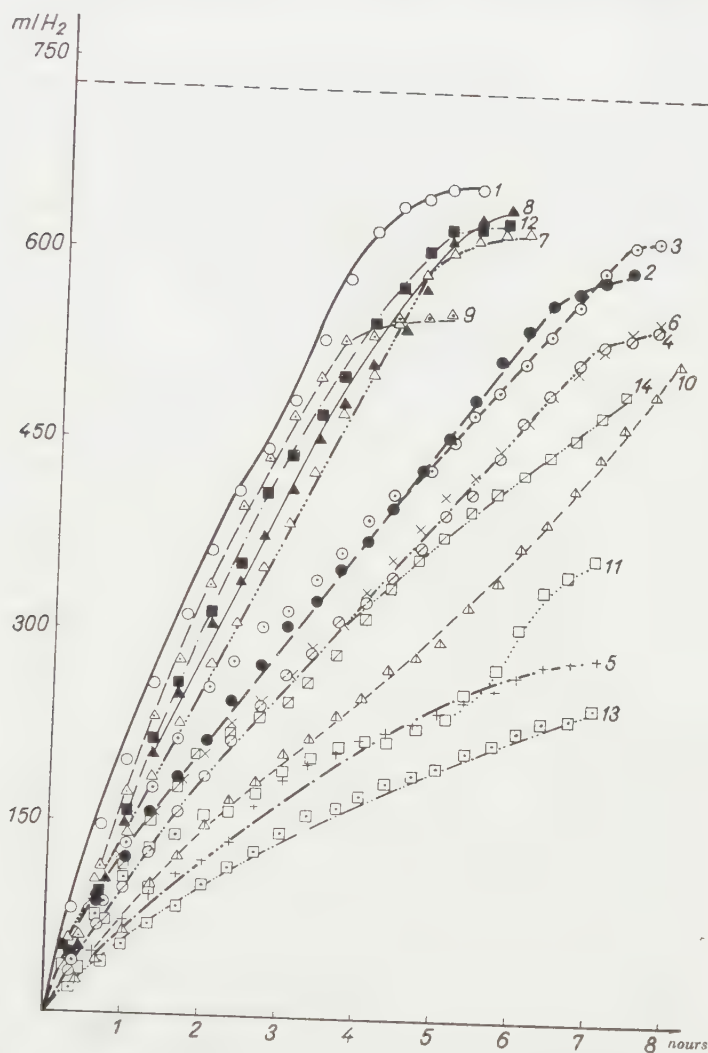


Fig. 6. Hydrogen uptake of nitrobenzene

Legend of numbers of catalysts in Table I

promoter reduced the activity of catalysts 3, 6, 7 and 9 (mostly that of catalyst 3) which, when applied alone, took up hydrogen rather rapidly, no changes were observed in the activity of catalysts 2 and 10, some increase being shown with catalysts 4, 5 and 8.

The presence of dimethylaniline appreciably promoted the hydrogen uptake of *benzophenone* (Fig. 8) with catalysts 2, 6, 7, 8, 9 and 11, mainly with 2, 6 and 11. Almost no changes appeared in the activity of catalysts 3, 4 and

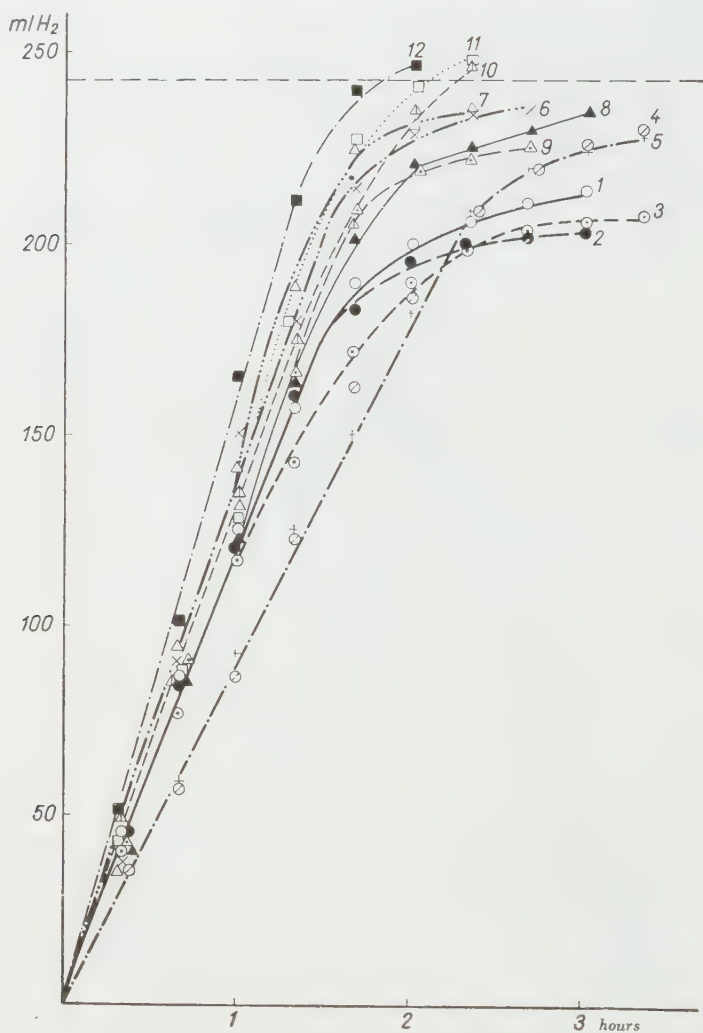


Fig. 7. Hydrogen uptake of eugenol in the presence of dimethylaniline
Legend of numbers of catalysts in Table I

10, whereas that of catalysts 5 and 12, substances of extreme activity when applied alone, was decreased.

Acetone was less sensitive to the conditions of preparation when dimethylaniline was present (Fig. 9). Differences between the values of hydrogen uptake were much smaller than in the absence of promoter. Although

the activity of catalyst 1 was appreciably increased by the promoter, the quick initial uptake of hydrogen was followed by a decrease of speed, the final quantity ranging below the theoretical value. The originally low activ-

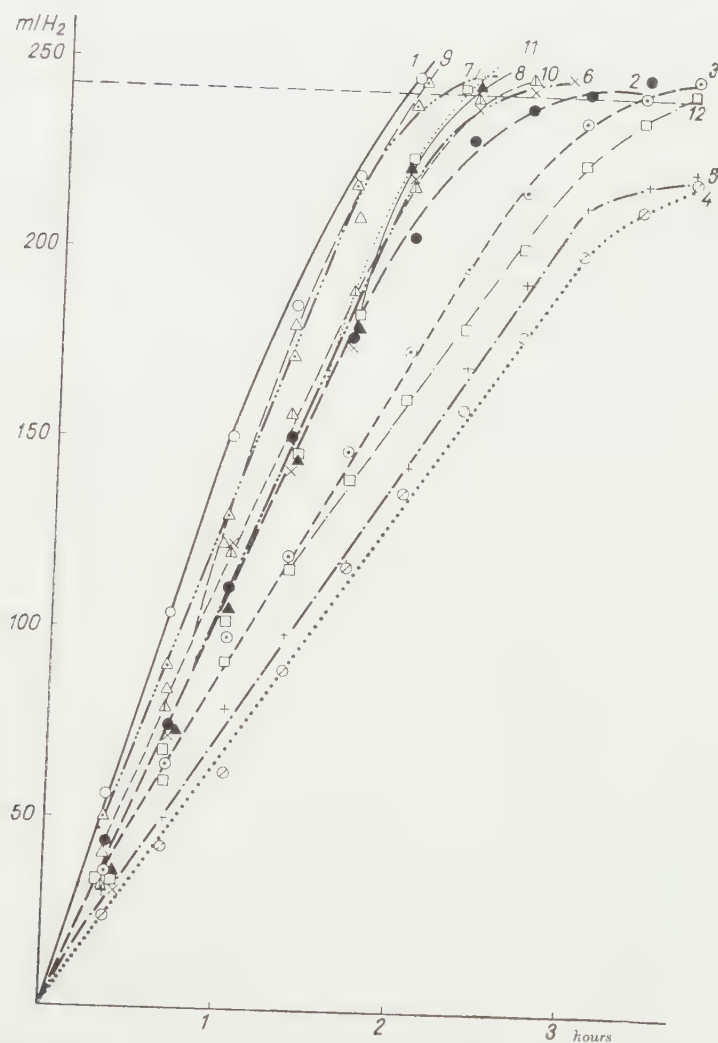


Fig. 8. Hydrogen uptake of benzophenone in the presence of dimethylaniline
Legend of numbers of catalysts in Table I

ities of catalysts 3, 7 and 9 increased in the presence of the promoter, mainly with catalyst 3. In contrast to that, the excellent activity of catalyst 11, further that of 2, 5, 4 and 12 was appreciably reduced by the presence of promoter, whilst increase of activity was observable with catalysts 6, 8 and 10.

Differences in the activity of catalysts were similarly reduced by dimethylaniline in the case of *benzaldehyde* as well. The presence of promoter appreciably increased the activity of catalysts 2, 9, 10 and 11. No essential change

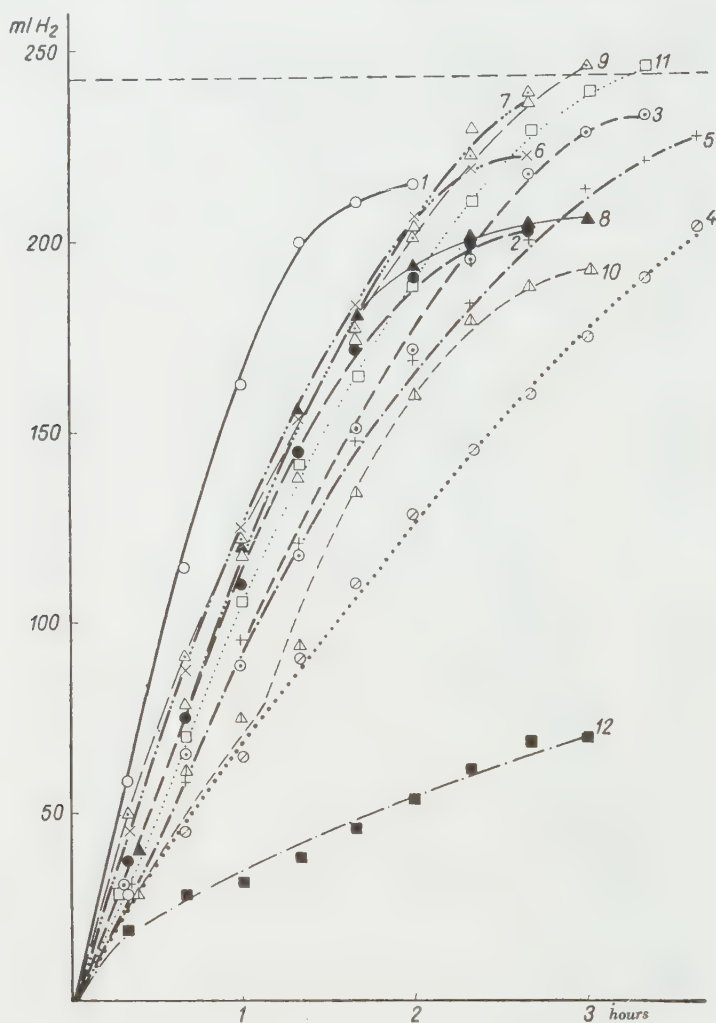


Fig. 9. Hydrogen uptake of acetone in the presence of dimethylaniline
Legend of numbers of catalysts in Table I

appeared with catalysts 1, 3, 4, 5, 6, 7 and 8, and the activity of catalyst 12 was reduced. In the presence of promoter, benzaldehyde was hydrogenated in the shortest time by catalysts 10 and 11 (Fig. 10).

The sensitivity of *benzylcyanide* increased in the presence of dimethylaniline (Fig. 11). The activity of catalysts 1, 2, 6, 7, 8 and 10 is slightly reduced

by dimethylaniline whilst that of catalysts 3, 4, 5, 9 and 11 decreases to a great extent. The promoter reduces the originally high activity of catalyst 12 to half of the value observed without promoter.



Fig. 10. Hydrogen uptake of benzaldehyde in the presence of dimethylaniline
Legend of numbers of catalysts in Table I

Dimethylaniline similarly reduces the activity in the hydrogenation of *nitrobenzene* as well (Fig. 12). The activity of catalysts 1, 2, 3, 4 decreases to a great extent. Whereas the decrease is smaller with catalysts 7, 8 and 12, an insignificant rise appears with catalysts 6 and 10, and no change is observed in the case of catalysts 5 and 11.

Evaluation of experimental results

In order to obtain numerical values of catalytical effect, activities, *i. e.* volumes of hydrogen taken up in unit time (ml H_2 per minute) were

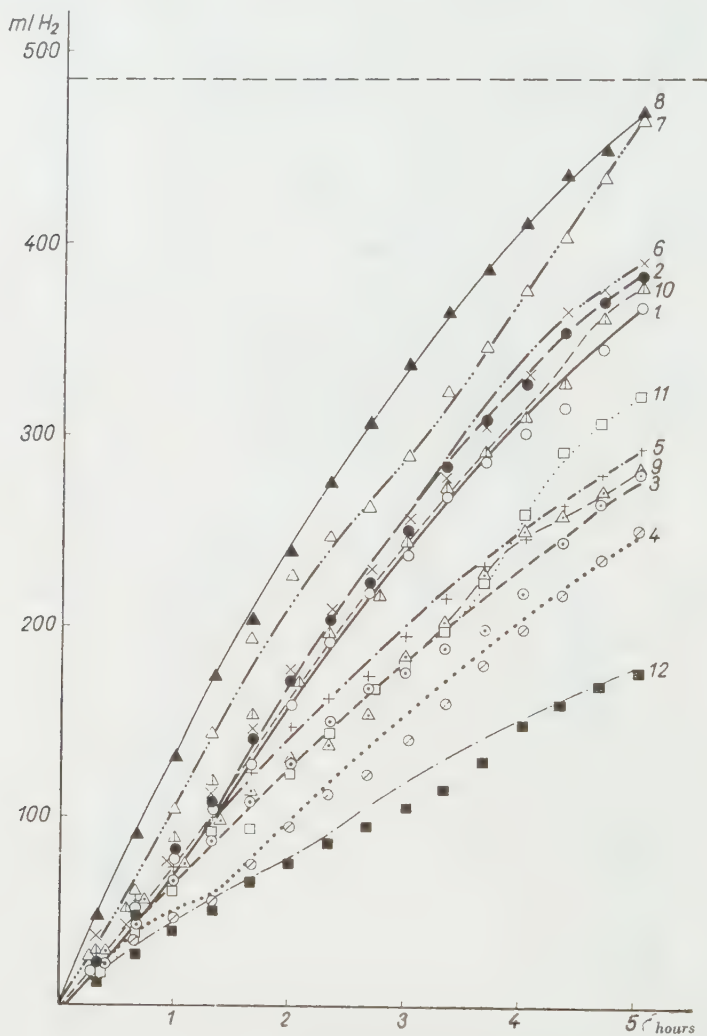


Fig. 11. Hydrogen uptake of benzylcyanaide in the presence of dimethylaniline
Legend of numbers of catalysts in Table I

calculated. On calculating activities by this way, the linear sections of hydrogen uptake curves were considered. Data referring to the activity of the various catalysts are summarized in Table II. Fractions in this table disclose activities (numerator) and quantities of hydrogen taken up until equilibrium occurred

(denominator). Also the relative activities referred to Raney-nickel of the highest activity prepared by sodium hydroxide extraction are given.

It appears from Table II that the catalytical activity of Raney-nickel in hydrogenations alters and, respectively, may be influenced, by the nature

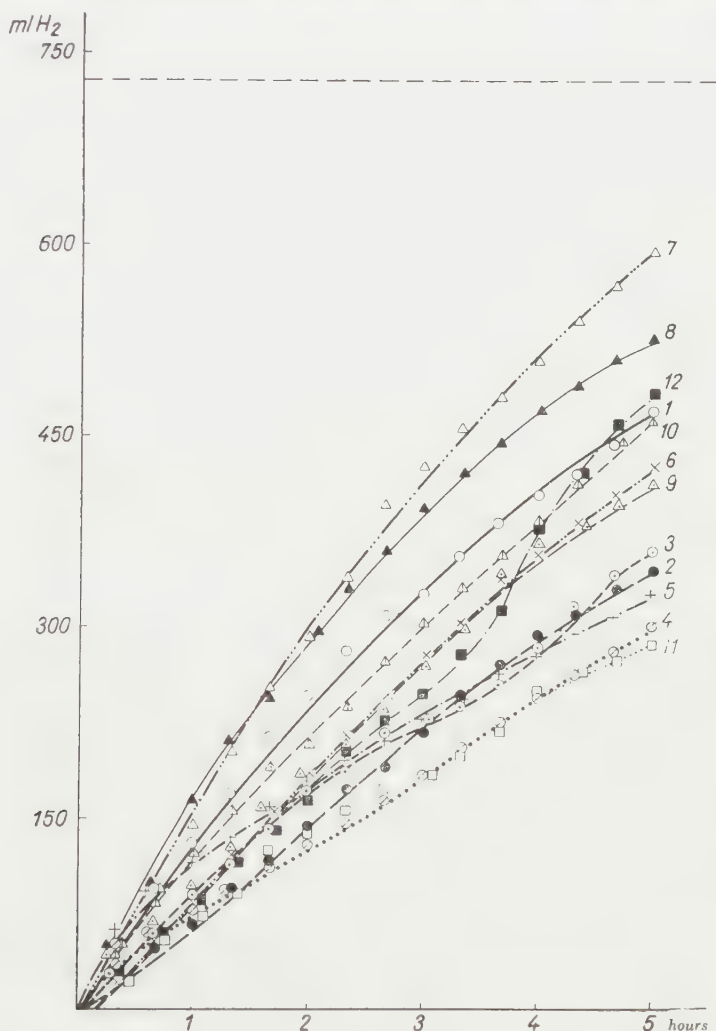


Fig. 12. Hydrogen uptake of nitrobenzene in the presence of dimethylaniline
Legend of numbers of catalysts in Table I

of the alkali applied for extracting the metal. However, activity is correlated with the substrate as well.

The hydrogenation of a keto-group may be appreciably accelerated by using a catalyst prepared by KOH-extraction. Similarly, favourable effects

Table
Activities and relative

Substrate	Activity Relative						
	Type and number						
	NaOH-extraction		KOH-extraction		K ₂ CO ₃ -extraction		
	1	2	3	4	5	6	7
Eugenol	1,37/228 1,00	1,57/222 1,14	2,48/* 1,81	1,36/200 0,99	1,41/182 1,03	2,65/* 1,93	2,1/* 1,53
Eugenol +dimethyl aniline	1,97/212 1,44	2,0/203 1,46	1,78/208 1,3	1,55/* 1,13	1,56/* 1,14	2,25/* 1,64	2,36/* 1,72
Benzophenone	1,35/* 1,00	0,88/190 0,65	1,68/* 1,24	1,11/215 0,82	1,53/* 1,13	1,21/220 0,9	1,51/* 1,12
Benzophenone +dimethylaniline	2,31/* 1,71	1,87/* 1,38	1,48/* 1,09	1,11/* 0,82	1,22/* 0,9	1,78/* 1,32	2,13/* 1,57
Acetone	1,28/* 1,00	2,16/* 1,69	0,45/75 0,35	2,2/* 1,72	0,75/* 0,58	1,68/205 1,31	1,16/205 0,97
Acetone +dimethylaniline	2,71/215 2,11	1,83/202 1,43	1,46/* 1,14	1,08/200 0,84	1,58/225 1,23	2,08/222 1,62	1,95/* 1,52
Benzaldehyde	2,08/210 1,00	1,95/170 0,94	1,23/135 0,59	1,58/203 0,76	1,16/165 0,56	2,33/* 1,11	2,33/* 1,11
Benzaldehyde +dimethylaniline	2,85/200 1,36	2,91/* 1,4	1,23/182 0,59	1,33/200 0,64	2,05/190 0,99	2,73/* 1,31	2,38/* 1,14
Benzylcyanide	2,35/420 1,00	1,6/403 0,68	1,87/415 0,79	2,07/* 0,88	2,18/410 0,93	2,32/* 0,99	1,83/* 0,78
Benzylcyanide +dimethylaniline	1,31/385 0,55	1,33/395 0,56	1,08/280 0,46	0,68/250 0,28	1,27/295 0,54	1,37/395 0,58	1,81/435 0,77
Nitrobenzene	3,21/660 1,00	2,0/590 0,62	2,2/615 0,68	1,55/540 0,48	1,18/300 0,36	2,0/540 0,62	2,32/615 0,72
Nitrobenzene +dimethylaniline	2,12/480 0,66	1,16/360 0,36	1,45/360 0,45	1,13/300 0,35	1,68/330 0,52	1,5/430 0,46	2,5/600 0,78

* The numerators of the fractions denote activities whereas the denominators show quantities of hydrogen (in ml) taken up during the experimental period, α is the H₂ uptake calculated theoretically. Relative activities below the fractions refer to catalyst of optimum activity prepared by extraction with NaOH.

can be secured with the aliphatic double bonds of eugenol when the conditions of preparing the catalyst are properly chosen.

It is of interest to observe that conditions of preparing the catalyst (less vigorous extraction, cf. catalyst 3 in Table I) which are unfavourable in

II

activities of catalysts(ml of H₂/minute)

activity

of catalyst

		Na ₂ CO ₃ -extraction			NH ₄ OH-extraction		Relative activity max.
8	9	10	11	12	13	14	
2,22/200 1,62	1,28/* 0,93	2,03/* 1,48	2,65/* 1,93	2,16/212 1,57	1,02/* 0,79	1,21/* 0,88	1,93
2,05/* 1,48	2,07/225 1,51	2,18/* 1,59	2,25/* 1,64	2,65/* 1,93	—	—	1,93
2,22/* 1,64	1,92/* 1,42	1,7/* 1,26	1,48/225 1,09	2,06/* 1,53	0,77/210 0,57	0,06/0 0,04	1,64
2,22/* 1,64	2,25/* 1,66	1,95/* 1,44	1,81/* 1,34	1,45/* 1,07	—	—	1,71
2,01/182 1,57	2,21/176 1,72	1,41/190 1,1	3,0/* 2,34	1,4/175 1,09	0,53/130 0,41	0,13/15 0,11	2,34
1,86/205 1,45	2,05/* 1,6	1,25/193 0,98	1,75/* 1,36	0,53/70 0,41	—	—	2,11
2,68/200 1,29	2,21/215 1,06	1,98/215 0,95	2,46/210 1,18	2,06/* 0,99	0,5/105 0,24	0,16/30 0,77	1,29
2,58/* 1,24	3,03/* 1,45	2,81/* 1,35	3,03/* 1,45	2,03/220 0,97	—	—	1,45
2,0/420 0,85	2,17/418 0,92	1,97/438 0,84	2,05/422 0,87	1,75/428 0,74	1,1/415 0,47	1,46/218 0,62	1,00
2,18/435 0,93	1,22/292 0,52	1,5/390 0,63	1,06/320 0,45	0,88/180 0,37	—	—	0,93
2,55/640 0,79	2,09/555 0,9	1,25/520 0,39	1,57/375 0,49	2,68/630 0,83	0,87/220 0,27	1,93/500 0,6	1,00
2,62/525 0,81	1,56/405 0,48	1,97/465 0,61	1,2/385 0,37	1,43/480 0,44	—	—	0,81

the hydrogenation of acetone may prove quite efficient in the case of eugenol.

In the hydrogenation of benzaldehyde, benzylcyanide and nitrobenzene, the activities ranged below that of the catalyst prepared by NaOH-extraction.

In the case of aliphatic double bonds and carbonyl groups, catalysts of K₂CO₃-extraction proved to be more efficient than those of NaOH-extraction. Optimum effects were shown by catalyst 8.

Also catalysts of Na_2CO_3 -extraction showed favourable effects in that their activity appreciably exceeded in certain cases that of catalysts of NaOH -extraction. Catalyst 11 proved to be extremely efficient in hydrogenating keto-groups and aliphatic double bonds.

It was found that catalyst prepared by NaOH -extraction shows the maximum activity solely when reducing nitrobenzene.

It appears from the foregoing that whilst the optimum temperature of extraction ranges about 25° when preparing catalysts with hydroxides, it shifts to 50° with the use of K_2CO_3 and to about 100° with Na_2CO_3 , quite in accordance with the decreasing strength of these bases. Obviously also the duration of extraction alters, requiring 2,5 hours with K_2CO_3 and 5—6 hours with Na_2CO_3 .

The experiments unambiguously proved that, in general, catalysts of higher activity can be prepared with carbonates than with hydroxides. However, when extraction is carried out with either sodium or potassium carbonate, it seems practical to apply a post-treatment with potassium hydroxide. This may be explained by the more vigorous chemical reactivity of potassium hydroxide, which makes possible the use of shorter periods of treatment and of lower temperatures, respectively, or, adversely, leads under identical conditions to a stronger post-treatment.

This appears also from Table I disclosing the nickel content of catalysts as well. Aluminium oxide accompanying aluminium could not be reliably determined. Thus, the increase of content of aluminium oxide only follows from the relatively lower values of nickel content. It is obvious from Table I that, under otherwise identical conditions, potassium hydroxide yields a catalyst of relatively lower nickel content (*cf.* catalyst 2), indicating a higher content of aluminium. This is a peculiarity of all other catalysts prepared with the use of potassium hydroxide as well.

Dimethylaniline as a promoter proved to reduce the activity of otherwise active catalysts the stronger the more active the catalyst was by itself. In contrast to that, dimethylaniline is capable of raising the activity of less active catalysts to a greater or smaller extent and by this effect it decreases, in general, the differences in the activities of catalysts due to altered conditions of preparation. Dimethylaniline decreased the activity of all catalysts in the hydrogenation of benzyl cyanide and nitrobenzene.

Differences in activities may be attributed to the various content of $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ and of Al in the catalysts. The quantity of these components depends on the nature of alkali applied at the extraction of aluminium. The mentioned components may perhaps act as promoters. Another explanation may ascribe the differences to the varying effects of different alkalies on the quantity of hydrogen absorbed and adsorbed by the catalyst, influencing in this way the catalytic activity as well.

Thanks are due to Miss KATALIN SPACSEK for her assistance in carrying out the experiments.

SUMMARY

Changes in the catalytic hydrogenation effect and activity of Raney-nickel taking place when in place of NaOH either KOH or K_2CO_3 , Na_2CO_3 , NH_4OH or their combinations are applied as extracting agents, have been subjected to investigation. The optimum conditions of preparation were determined with the various bases. It was found that by properly chosen conditions of preparation catalysts of higher activity can be produced with the use of KOH and mainly of K_2CO_3 and Na_2CO_3 , than the catalyst of highest activity of extraction by NaOH. This, however, does not hold for each substrate. Dimethylaniline as a promoter showed, in general, a compensating action. Namely, it increased to a great extent the activity of less active catalysts whereas the effect of most active catalysts was less or not affected at all or even reduced slightly. Addition of dimethylaniline was unfavourable in the case of model substances where catalysts prepared by extraction with NaOH proved to be most active.

LITERATURE

1. M. RANEY: U. S. Patent 1638190 (1927).
2. M. RANEY: U. S. Patent 1915473 (1933).
3. Z. CSÜRÖS, J. PETRÓ and J. VÖRÖS: *Periodica Polytechnica* [Ch] **1**, 153 (1957).
4. Z. CSÜRÖS, J. PETRÓ and J. MÉRÉSZ-NÁDAS: *Periodica Polytechnica* [Ch] **1**, 169 (1957).

UNTERSUCHUNGEN MIT KATALYSATOREN, XXIV.

Untersuchungen mit Raney-Nickel Katalysatoren, III.

Über die Wirkung verschiedener, bei dem Auslösen angewandter Alkalien auf die Hydrieraktivität der Raney-Nickelpräparate

Z. CSÜRÖS und J. PETRÓ

(Institut für Organische Chemische Technologie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 20. Februar, 1958

Zusammenfassung

Es wurden die Veränderungen der katalytischen Hydrierfähigkeit bzw. Aktivität des Raney-Nickels untersucht, die bei dem Ersetzen von NaOH als Auslösungsmittel durch KOH, K_2CO_3 , Na_2CO_3 bzw. NH_4OH oder ihrer Kombinationen stattfinden. Es wurden die optimalen Bedingungen der Herstellung für die einzelnen Basen bestimmt. Es wurde gefunden, daß bei einer geeigneten Auswahl der Herstellungsbedingungen auch mit KOH und hauptsächlich mit K_2CO_3 und Na_2CO_3 Katalysatoren von höherer Aktivität als der mit NaOH hergestellte Katalysator von optimaler Wirkung erzeugt werden können. Dies besteht jedoch nicht bei jedem Substrat. Die Zugabe von Dimethylanilin übt im allgemeinen eine ausgleichende Wirkung aus, indem die Wirkung von weniger aktiven Katalysatoren wesentlich erhöht, während die der aktivsten Katalysatoren weniger oder gar nicht erhöht oder aber herabgesetzt wird. Bei den Modellschubstanzen, wo der mit NaOH erzeugte Katalysator der aktivste war, wies die Zugabe von Dimethylanilin eine ungünstige Wirkung auf.

ИССЛЕДОВАНИЯ С КАТАЛИЗАТОРАМИ, XXIV.

Исследования с катализаторами из никеля Ренея, III.

Влияние различных щелочей, применяемых для растворения, на гидрирующую активность никеля Ренея

З. ЧЮРОШ и Й. ПЕТРО

(Институт органо-химической технологии Технического Университета, г. Будапешт)

Поступило 20. февраля 1958 г.

Резюме

Авторы изучали изменение каталитического гидрирующего действия и активности никеля Ренея в случае применения для растворения KOH, K_2CO_3 , Na_2CO_3 и NH_4OH или их комбинации вместо NaOH. Определили оптимальные условия изготовления катализатора в случае применения отдельных оснований. Установили, что в случае правильного подбора условий изготовления, при применении гидроокиси калия, и в особенности карбоната калия или натрия, можно изготовить даже более активные катализаторы, чем катализаторы оптимального действия, изготовленные путем растворения гидроокисью натрия; однако это установление не касается всех субстратов. Прибавление диметиланилина вообще больше всего повышает действие менее активных катализаторов выравнивающего действия, но действие самых активных катализаторов не повышает, даже — может быть — снижает. На тех моделях, на которых катализатор, изготовленный растворением гидроокисью натрия, наиболее активен, прибавление диметиланилина оказывает неблагоприятное действие.

Prof. Dr. Zoltán Csűrös, Budapest., XI. Műegyetem.

INVESTIGATIONS ON CATALYSTS, XXV.*

INVESTIGATIONS ON RANEY-NICKEL CATALYSTS, IV.

INVESTIGATION OF THE ACTIVITY OF CATALYSTS PREPARED FROM Al-Ni-Co AND Al-Ni-Cr ALLOYS

Z. CSÜRRÖS, J. PETRÓ and J. HEISZMANN

(*Institute of Organic Chemical Technology, Technical University, Budapest*)

Received February 20, 1958

Introduction

The activity of Raney catalysts can be raised by the addition of metals as well. Mainly the metals of period 4 and column 8 of the periodic system, as Pt, Pd, Co, Cr, Mn, Mo, Cu, etc. lend themselves to this purpose. Metals may be applied as solutions (*e. g.* Pt as a solution of H_2PtCl_6) or alloyed to the catalyst.

The aim of the present study was to prepare Raney catalysts by alloying with Co and Cr, to examine the activity and effect of the catalysts and to establish the optimum quantities of additions, with a view to the scarcity of such data in the literature.

Earlier studies

Only few investigators dealt with the activation of Raney-nickel by common metals, and, respectively, the number of systematic studies of this type are few.

Although SCHRÖTHER [1] in his survey mentions that activity can be altered by adding Co, Cr or Zr, he adds that no further data are available in this respect.

In the synthesis of gasoline (from carbon oxides and hydrogen) a Ni-Co-Si alloy (Si 50%, Co 25%, Ni 25%) was found by FISCHER and MEYER [2] to be extremely active. The favourable nature of the combination Al-Ni-Co was also confirmed by RAPOPORT and SILTSCHENKO [3] in the hydrogenation of phenol and naphthalene.

The problem has been studied in detail by PAUL [4] who investigated Raney-nickel catalysts prepared from alloys of the type Al-Ni-X where X denotes Mo, Cr or Co. These components were chosen because they proved

* Z. Csürrös and J. Petró: Investigations on Catalysts, XXIV. Acta Chim. Hung. 17, 289 (1958).

to be the most active ones of all nickel catalysts prepared by reduction. The quantity of metal additions varied from 1 to 10%, with respect to the amount of nickel. The complex catalysts prepared in this way were compared in the hydrogenation of safrole, benzonitrile and furfural with Raney-nickel prepared under identical conditions. Complex catalysts proved to be more active than Raney-nickel, the optimum quantity of X ranging about 3%.

Recently a method for preparing catalysts was patented [5], where the initial substance is a Ni-Al-Cr alloy, containing 0.5—3.0% of chromium with respect to nickel, and most part of the aluminium is extracted from the alloy by alkalis.

In contrast to that, WENGEROWA and GASTEWA found [4] the combined catalyst Al-Ni-Cr to possess lower activity than Raney-nickel, in hydrogenating sunflower oil.

It must be noted that, according to FAUCOUNAU [6] cobalt and nickel are present in catalyst preparations doubtlessly in metallic form, whereas chromium is possibly present as an oxide.

Raney-cobalt has been prepared by FAUCOUNAU [6] by an aluminothermic technique. This catalyst proved to have pyrophoric properties. It saturated double bonds at 100°, reduced aldehydes and ketones to the corresponding alcohols and also saturated the benzene ring at temperatures between 175 and 200°. Certain selectivity was also observed, in that at about 100° only the side chain, whereas over 200° the ring was hydrogenated as well. According to ANDREW and CHADWELL [7], the alkali is easier to remove from Raney-cobalt than from Raney-nickel. Whilst Raney-cobalt contains about 3% of aluminium, the aluminium content of Raney-nickel ranges 10—12%. The surface of the former, measured by the adsorption of a fatty acid, is smaller than that of Raney-nickel. Although Raney-cobalt contains less hydrogen than Raney-nickel does, it is more firmly bound.

Experimental technique

Methods described in an earlier paper [8] were applied. The apparatus was modified in that, using otherwise the flasks, burettes, etc. identical with those previously described, a shaking machine was applied, because magnetic stirring was to be avoided, due to the ready magnetizability of catalysts containing nickel and cobalt.

Eugenol, acetone, acetophenone, benzophenone, benzaldehyde, benzylocyanide and veratrol served as model substances. Of aliphatic compounds, samples of 0.01 mole, and of veratrol, 0.2 mole samples were hydrogenated. Hydrogenations of aliphatic compounds were carried out at room temperature and at atmospheric pressure, veratrol, on the contrary, being hydrogenated at temperatures between 150 and 180° under an initial pressure of 30 atm. The total volume was 14 ml in our atmospheric experiments and 50 ml, respectively, in the experiments under pressure. This total volume was throughout adjusted with anhydrous ethanol as solvent. The quantity of catalyst was 1 ml in each experiment, measured in the same way by the dosing equipment. The rate of shaking was 90 swingings per minute.

Own experiments

1. Preparation of catalysts

Alloys were prepared by the aluminothermic technique. The reaction was carried out in a graphite crucible, no alien substances (as slag forming agents, barium peroxide, etc.) being added. A batch yielded about 250 g of alloy. The method and calculation are shown by the following example.

250 g alloy containing Al 58%, Ni 21% and Co 21% is to be prepared.

Reactions taking place are :



Materials required :

177,25 g of pulverized Al, 67,00 g of NiO and 66,70 g of CoO.

Components were intimately mixed up, transferred into the graphite crucible and covered by about 0.1 g of magnesium chips which latter were ignited by a thread of metallic magnesium. When the violent reaction ended, the crucible was allowed to cool, the slag was separated, and the melt disintegrated in a steel mortar and pulverized in a ball mill. Pulverized alloy screened by sieve 30 was applied.

Catalysts were throughout prepared as follows. One half of a solution of 250 g of sodium hydroxide in 750 ml of water was cooled to 10° in a 3 liters beaker equipped with a stirrer and, under stirring, 125 g of alloy added at a rate allowing the temperature of the solution to remain between 15 and 20°. Subsequently, the other half of the solution was also added, and the mixture kept for 50 minutes at 50°, under continuous stirring, then the suspension allowed to cool to room temperature, the supernatant decanted, the residue washed to neutral with distilled water, then with 2 × 25 ml and 1 × 50 ml of anhydrous ethanol. Catalysts were stored in anhydrous ethanol, in flasks completely filled.

On raising the content of cobalt and chromium, respectively, the quantity of distilled water required to obtain a completely neutral product was found to rapidly decrease. From a cobalt content of 50% on, however, it became steady, as shown by Table I.

Table I

Quantity of washing liquid as a function of the content of chromium and cobalt

Planned Co-content referred to Ni, %	Washing liquid required, liters	Planned Cr-content referred to Ni, %	Washing liquid required, liters
1,5	25,0	5,0	8,5
5,0	17,0	10,0	4,5
10,0	6,0	50,0	3,0
50,0	4,0	—	—
70,0	4,5	—	—
100,0	4,0	—	—

The produced catalysts were analysed. Difficulties were at first encountered when weighing pyrophorous catalysts by analytical accuracy. The technique successfully evolved for this purpose by us consists, in essence, of transferring the moist catalyst into an accurately weighed glass tube, one end of which is sealed. Then the other end of the tube is pulled out to a capillary, the tube placed in hot water to remove ethanol. When the major portion

of ethanol was eliminated, the vapours are ignited at the capillary. When the vapours have burnt out, the capillary is sealed, allowed to cool, and weighed. This method also lends itself to the weighing of samples of other catalysts and non-ignitable substances sensitive to air.

The compositions of catalysts are disclosed in Tables II and III.

Table II
Composition of catalysts containing cobalt

Number of catalyst	Content of		
	Co %	Ni %	Al %
Co1	1,14	89,50	9,35
Co3	3,01	80,00	16,99
Co16	16,30	72,50	11,20
Co42	41,70	47,40	10,90
Co67	66,60	32,80	0,60
Co94	93,60	—	6,40

Table III
Composition of catalysts containing chromium

Number of catalyst	Content of		
	Cr %	Ni %	Al %
Cr4	3,80	88,50	7,70
Cr9	9,15	81,60	9,25
Cr47	46,60	45,30	8,10

2. Investigation of the effectiveness of catalysts

Of the model substances applied by us in the hydrogenation reactions, the double bond of eugenol was saturated, acetone, acetophenone and benzophenone were reduced to the corresponding alcohols, whereas benzylicyanide was converted into β -phenyl-ethylamine and the aromatic ring of veratrol was saturated.

In the case of *eugenol* (Fig. 1), some of the cobalt-containing catalysts proved to be more efficient than Raney-nickel, Co1 and Co3 being particularly active. The effectiveness of Raney-cobalt was but slightly weaker than that of Raney-nickel. The effect of chromium-containing catalysts did not approximate that of Raney-nickel. The decrease of activity by the rise of chromium content is apparent, being practically zero with Cr47.

The calculated amounts of hydrogen uptake are denoted in the figures by dotted lines.

Catalysts containing cobalt yielded similarly appreciably better results with *acetone* (Fig. 2), catalysts Co3, Co16 and Co42 being particularly good.

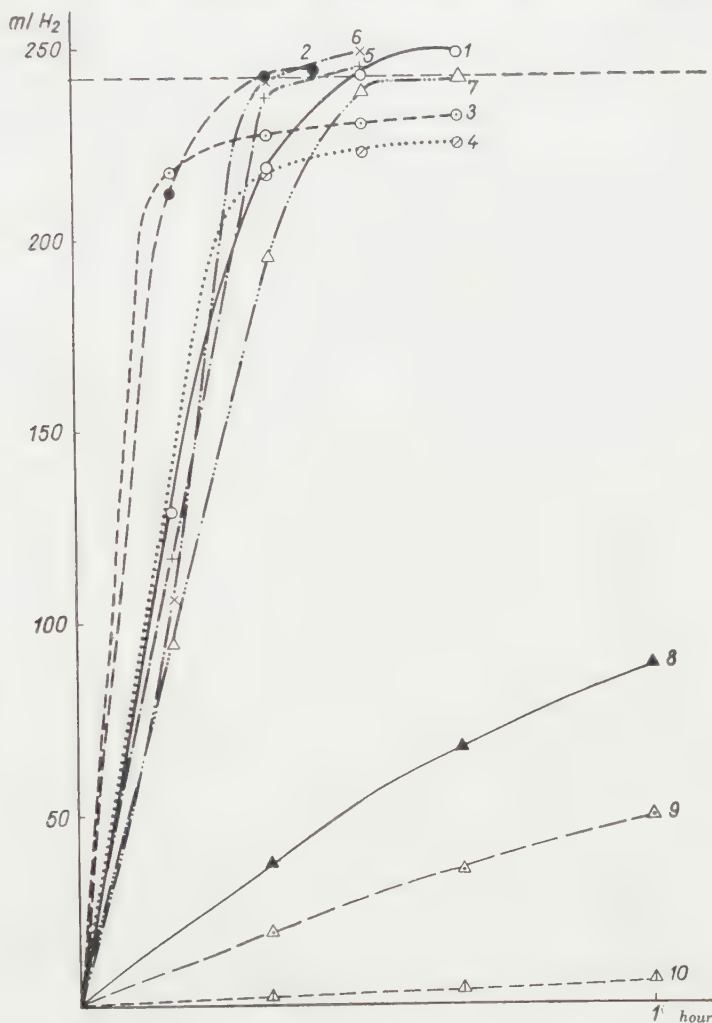


Fig. 1. Hydrogen uptake of eugenol

1. Raney-nickel, 2. Co1, 3. Co3, 4. Co16, 5. Co42, 6. Co67, 7. Co94, 8. Cr4, 9. Cr9, 10. Cr47

The effectiveness appreciably decreases at cobalt contents over 50%, Raney-cobalt showing an activity equal to only one third of that of Raney-nickel. Catalysts containing chromium were less active, the optimum content of chromium ranging about 10%.

In the hydrogenation of *acetophenone* (Fig. 3), catalysts containing cobalt were of much higher activity as well. Almost no differences were perceptible in the effectiveness of catalysts containing 1–42% of cobalt, which signifi-

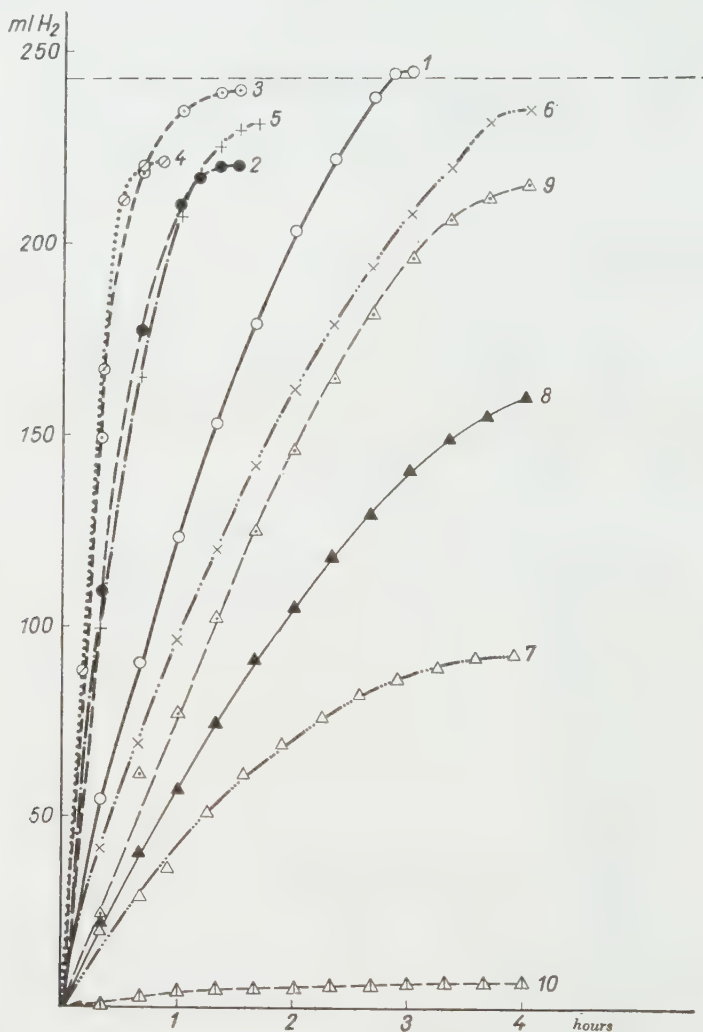


Fig. 2. Hydrogen uptake of acetone

1. Raney-nickel, 2. Co1, 3. Co3, 4. Co16, 5. Co42, 6. Co67, 7. Co94, 8. Cr4, 9. Cr9, 10. Cr47

cantly exceeded the activity of Raney-nickel. Raney-cobalt showed but a slight activity. Catalysts containing chromium behaved similarly.

In the case of *benzophenone* (Fig. 4) conditions were similar to those with acetophenone. Some slight differences occurred, e.g. catalyst Co16 proved to be excellent and catalyst Co67 somewhat weaker than with acetophenone.

All types of catalysts containing cobalt showed with *benzaldehyde* (Fig. 5) activities exceeding that of Raney-nickel, catalysts Co3 and Co16 being of maximum effectiveness. Although the effect of Raney-cobalt was

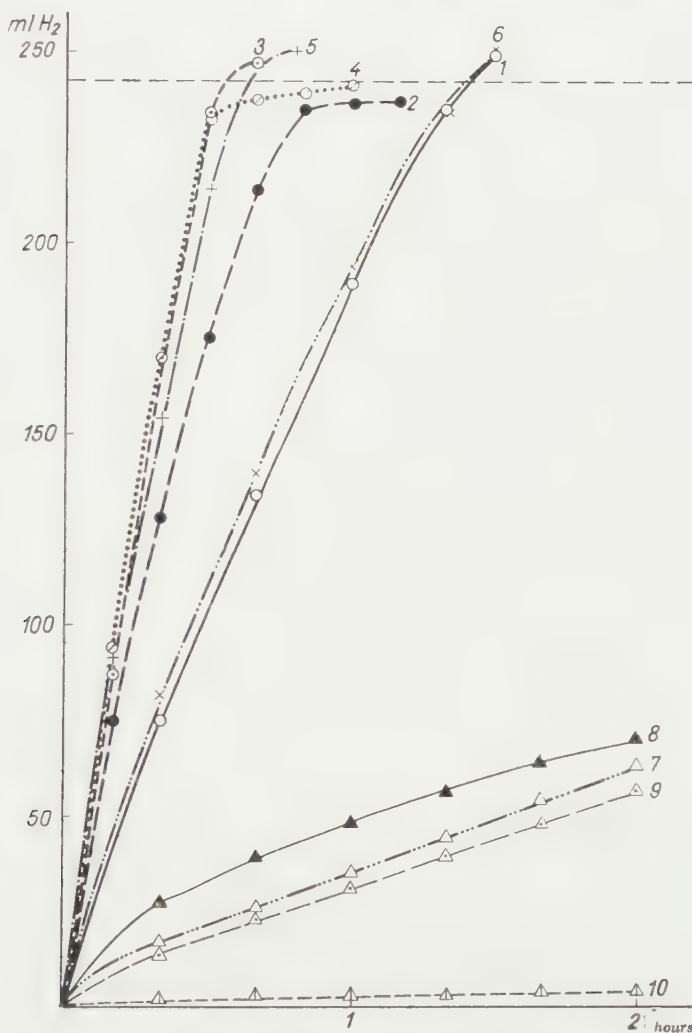


Fig. 3. Hydrogen uptake of acetophenone

1. Raney-nickel, 2. Co1, 3. Co3, 4. Co16, 5. Co42, 6. Co67, 7. Co94, 8. Cr4, 9. Cr9, 10. Cr47

ranging below that of Raney-nickel, it was stronger than with the ketones previously mentioned. Catalysts containing chromium were found to be extremely weak.

Deviations in effectiveness were already far greater in the reduction of *benzylcyanide* (Fig. 6). Catalysts with cobalt contents of 1–16% exceeded

Raney-nickel in activity, the optimum content varying from 3 to 16% of cobalt. Activities sharply decreased by raising the content of cobalt over 50%. Catalysts containing chromium were rather inactive.

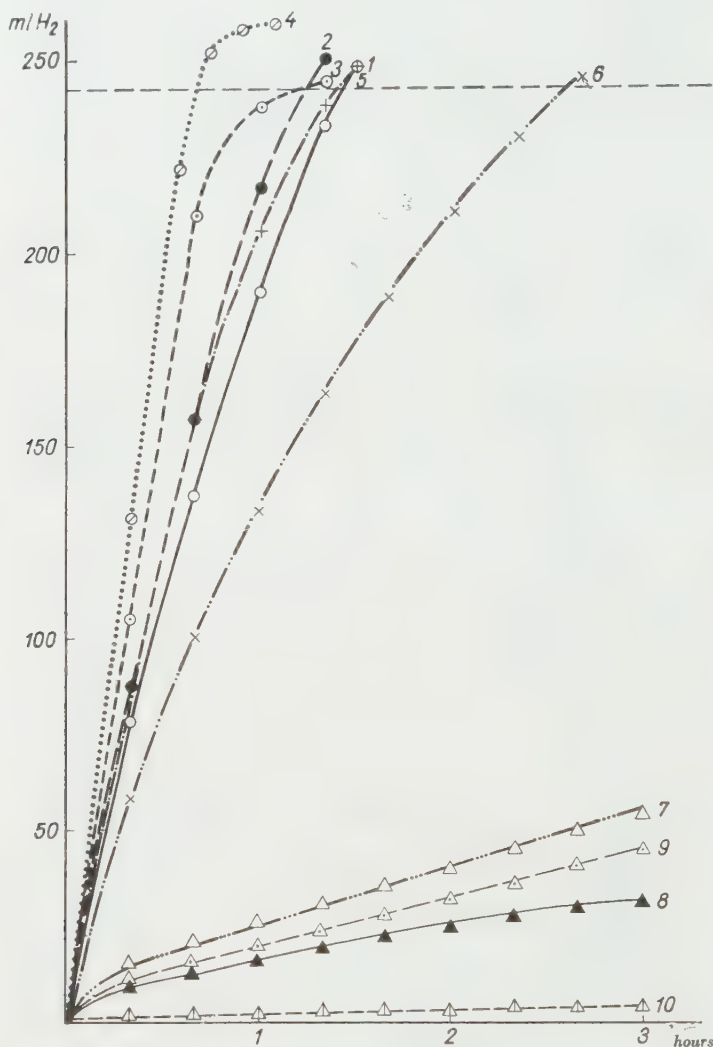


Fig. 4. Hydrogen uptake of benzophenone

1. Raney-nickel, 2. Co1, 3. Co3, 4. Co16, 5. Co42, 6. Co67, 7. Co94, 8. Cr4, 9. Cr9, 10. Cr47

Catalysts containing cobalt proved to be essentially better in the hydrogenation of *veratrol* (Fig. 7), higher activities being shown at lower cobalt contents. The highest differences in activity were observed in this group. Raney-cobalt was completely inefficient and catalysts containing chromium

were rather weak. In this group, "equilibrium state" took place with each of the catalysts and at this point hydrogenation stopped.

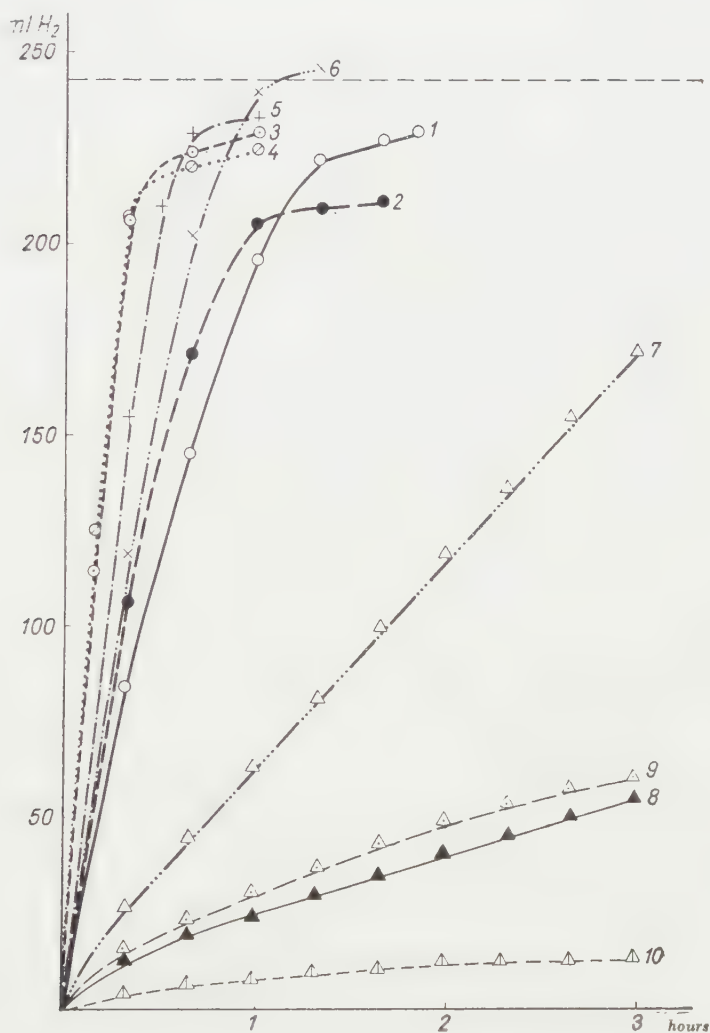


Fig. 5. Hydrogen uptake of benzaldehyde

1. Raney-nickel, 2. Co1, 3. Co3, 4. Co16, 5. Co42, 6. Co67, 7. Co94, 8. Cr4, 9. Cr9, 10. Cr47

Evaluation of experimental results

In order to make the comparison of numerical results possible, activities (A) were determined as well, expressed as the quantity of hydrogen (in ml) taken up in unit time ($A = \text{ml of H}_2/\text{minute}$). In experiments carried out

under higher pressure, activity was expressed by the decrease of pressure (in atm.) observed in 120 and 30 minutes, respectively. On calculating activities, the linear sections of curves were considered. Also the relative activities

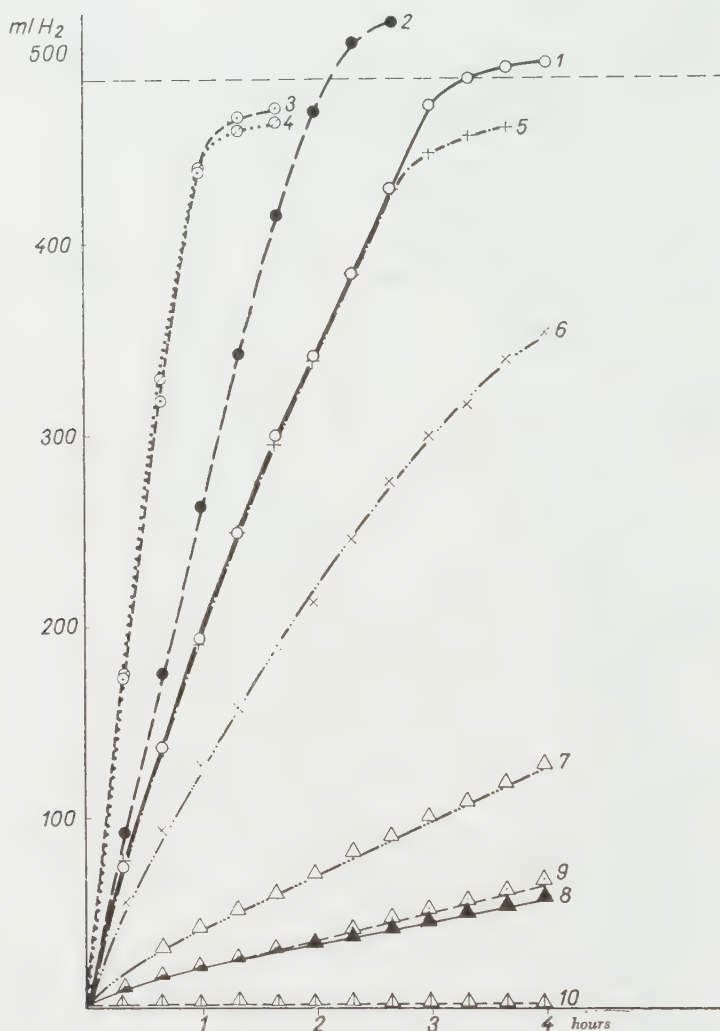


Fig. 6. Hydrogen uptake of benzyleyanide

1. Raney-nickel, 2. Co1, 3. Co3, 4. Co16, 5. Co42, 6. Co67, 7. Co94, 8. Cr4, 9. Cr9, 10. Cr47

were calculated, the results being disclosed in Tables IV and V, further in Figures 8—11. The numerators of the fractions shown in Tables IV and V denote activities whereas the denominators the quantities of hydrogen (in ml) taken up until equilibrium occurred. Below these fractions, relative activities are given.

Table IV
Values of activity and relative activity of catalysts with various model substances

Catalyst	Eugenol ml H ₂ /min.	Acetone ml H ₂ /min.	Acetophenone ml H ₂ /min.	Benzophenone ml H ₂ /min.
Raney-Ni	12,9/250 1,00	3,3/245 1,00	4,4/250 1,00	4,6/248 1,00
Co1	21,2/245 1,64	5,9/220 1,78	7,5/237 1,47	5,1/250 1,10
Co3	21,8/232 1,68	8,2/240 2,48	8,7/247 1,97	5,2/245 1,13
Co16	14,0/225 1,08	8,8/221 2,66	9,4/241 2,13	7,1/259 1,54
Co42	11,7/245 0,90	5,7/231 1,72	9,1/250 2,06	5,2/248 1,13
Co67	10,6/250 0,82	2,5/235 0,75	5,1/250 1,15	3,6/245 0,78
Co94	9,4/241 0,72	0,8/92 0,24	0,9/63 0,20	1,1/55 0,23
Cr4	1,9/88 0,14	0,6/160 0,18	1,8/69 0,40	0,6/33 0,13
Cr9	1,1/48 0,08	1,4/215 0,41	0,7/56 0,15	0,7/45 0,15
Cr47	0,1/5 0,01	0,1/6 0,03	0,1/4 0,02	0,1/4 0,02

Table V
Values of activity and relative activity of catalysts with various model substances

Catalyst	Benzaldehyde ml H ₂ /min.	Benzilycyanide ml H ₂ /min.	Veratrol atm./120 mins.	Veratrol atm./30 mins.
Raney-Ni	4,8/228 1,00	3,9/492 1,00	4,8/10,2 1,00	
Co1	7,0/210 1,45	5,3/512 1,35	9,3/15,0 1,93	
Co3	11,3/228 2,35	8,8/468 2,25	9,5/12,9 1,97	
Co16	12,4/223 2,58	8,9/460 2,28	9,9/12,1 2,06	
Co42	8,2/232 1,70	4,1/458 1,05	7,0/11,9 1,45	
Co67	6,6/245 1,37	3,2/350 0,82	3,9/11,4 0,81	
Co94	1,5/170 0,31	0,5/126 0,13	0,0/0,0 00,0	
Cr4	0,6/54 0,12	0,3/58 0,07		2,0/3,6 0,41
Cr9	0,8/60 0,16	0,3/64 0,07		3,1/3,8 0,64
Cr47	0,2/15 0,04	0,1/4 0,02		1,4/1,8 0,29

On comparing the activities of the series of catalyst prepared in this way, it appears that Raney catalysts containing less than 50% of cobalt proved to be more active with the model substances applied than Raney-nickel, the optimum content of cobalt ranging from 3 to 20%, depending on

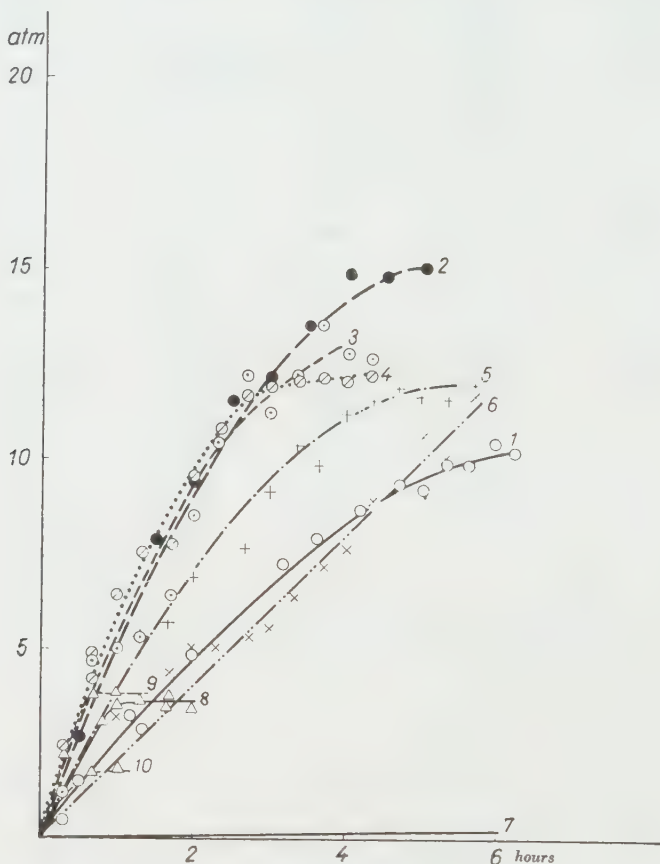


Fig. 7. Hydrogen uptake of veratrol

1. Raney-nickel, 2. Co1, 3. Co3, 4. Co14, 5. Co42, 6. Co67, 7. Co94, 8. Cr4, 9. Cr9, 10. Cr47

the nature of the model compound applied. All of the catalysts containing 3—20% of cobalt were found to possess activities exceeding that of Raney-nickel, attaining even a value 2,5-times as much as that of Raney-nickel (*cf.* Table IV). It must be noted, however, that catalysts of the highest activity contain the maximum of aluminium (*cf.* Table II). Catalyst Co16 proved to show the highest activity with each substance excepting eugenol where catalyst Co3 was the strongest. No essential difference was found between both types of these latter catalysts compared to the other model compounds.

On raising the content of cobalt over 20%, activities decrease (cf. Fig. 8), attaining that of Raney-nickel at about 60% content of cobalt. Over 60% cobalt content, activities diminish below that of Raney-nickel, the

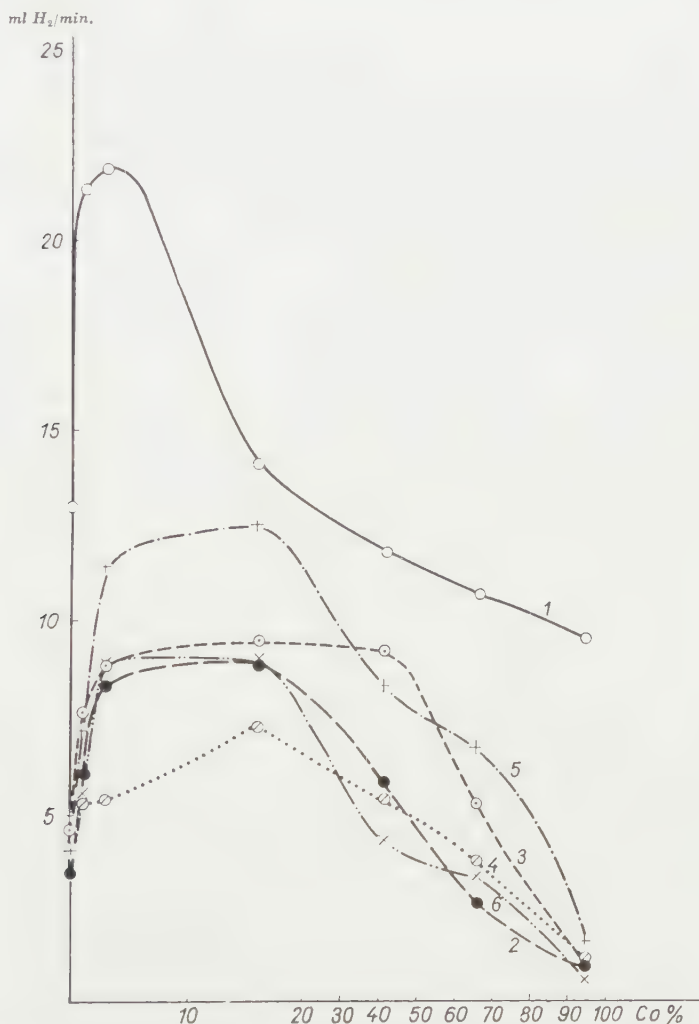


Fig. 8. Changes in activities of catalysts with various model substances, plotted against contents of cobalt

1. Eugenol, 2. Acetone, 3. Acetophenone, 4. Benzophenone, 5. Benzaldehyde, 6. Benzyleyanide

effect of Raney-cobalt being extremely weak, or even zero, except with eugenol. At higher temperatures and pressures, respectively, the optimum shifts rather to lower contents of cobalt (cf. Fig. 7).

In hydrogenations carried out under atmospheric pressure no intermediate "equilibrium state" forms with catalysts containing cobalt. Substrates take up, in general, the calculated amounts of hydrogen, possessing



Fig. 9. Changes in activities of catalysts with various model substances, plotted against contents of chromium

1. Eugenol, 2. Acetone, 3. Acetophenone, 4. Benzophenone, 5. Benzaldehyde, 6. Benzylcyanide

thus nearly identical activities. In experiments carried out under higher pressures, on the contrary, occurrence of an "equilibrium state" may be expected (effectiveness being low).

The activity of Raney-cobalt was found to be extremely low and zero, respectively, in experiments carried out at room temperature under atmospheric pressure and at higher temperatures under higher pressures, respectively.



Fig. 10. Changes in activities of catalysts with veratrol, plotted against contents of chromium

The activity of Raney catalysts containing chromium was ranging throughout below that of Raney-nickel containing no chromium. On raising the content of chromium, activities rapidly decreased up to 3% of chromium, then at a slower rate, attaining an optimum at about 10 of chromium (cf. Fig. 9). The lower activity of catalysts containing chromium is in accordance

with the observations of PAUL [4] who found that the activity of Raney-nickel can be raised by chromium in the case of the model compounds applied by him.

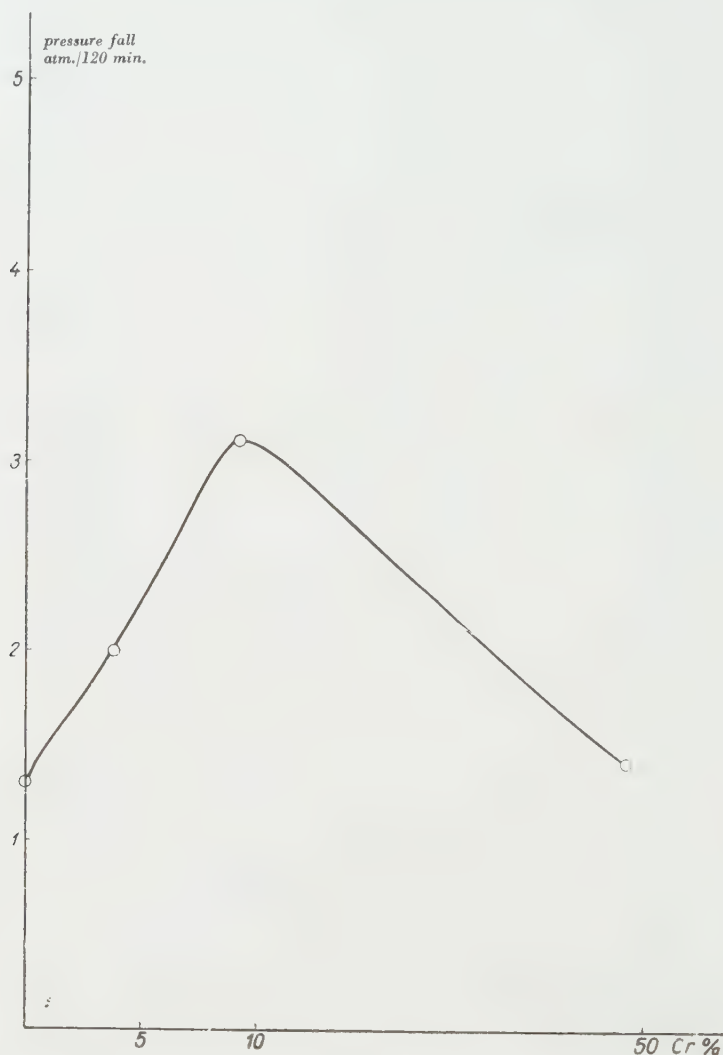


Fig. 11. Changes in activities of catalysts with veratrol, plotted against contents of cobalt

SUMMARY

The effectiveness and activity of Raney-nickel preparations containing cobalt and chromium, further of Raney-cobalt was investigated in experiments carried out at room temperature under atmospheric pressure (with eugenol, acetone, acetophenone, benzophenone, benzaldehyde and benzylocyanide as model substances) and, respectively, at higher temperatures under higher pressures (with veratrol as model substance). It was found that

with each model substance the activities up to cobalt contents of about 20% exceed that of Raney-nickel, attaining values 2.5-times as high as that of Raney-nickel. The optimum activity appears at contents of cobalt 3 to 20%, depending on the nature of substrate. In general, no essential differences were found in activities of catalysts containing 3—20% of cobalt. The effectiveness decreases in hydrogenations carried out under higher pressures at higher temperatures.

The activity of Raney-cobalt and chromium-containing Raney-nickel proved to be extremely low or even zero, their effectiveness being weak as well.

LITERATURE

1. Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, I. (Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin) 1943. p. 80.
2. K. FISCHER, K. MEYER: Ber. **67**, 253 (1934).
3. Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, I. (Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin) 1943. p. 76.
4. H. PAUL: Bull. soc. chim. France (3) **13**, 208 (1946).
5. D. R. P. 928407, Kl. 120 vom 6/4.
6. L. FAUCOUNAU: Bull. soc. chim. France (5) **4**, 63 (1937).
7. A. J. CHADWELL, H. A. SMITH: J. Phys. Chem. **60**, 1339 (1956).
8. Z. CSÚRÖS, J. PETRÓ, J. VÖRÖS: Periodica Polytechnica [Ch] **1**, 153 (1957).

UNTERSUCHUNGEN MIT KATALYSATOREN, XXV.

UNTERSUCHUNGEN MIT RANEY-NICKEL KATALYSATOREN, IV.

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE WIRKSAMKEIT VON AUS Al-Ni-Co BZW. Al-Ni-Cr LEGIERUNGEN HERGESTELLTEN KATALYSATOREN

Z. CSÚRÖS, J. PETRÓ und J. HEISZMANN

(Institut für Organisch-Chemische Technologie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 20. Februar, 1958

Zusammenfassung

Es wurde die Wirksamkeit und Aktivität von kobalt- bzw. chromhaltigen Raney-nickelpräparaten, ferner von Raney-kobalt durch bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck (Eugenol, Aceton, Acetophenon, Benzophenon, Benzaldehyd und Benzylecyanid als Modellschubstanzen), bzw. bei höheren Temperaturen und erhöhtem Druck (Veratrol als Modellschubsubstanz) ausgeführten Versuchen untersucht. Es wurde gefunden, daß bei allen Modellschubstanzen die Aktivität bei bis 20% erhöhenden Kobaltgehalten die des Raney-nickels übertrifft, und sogar die 2,5-fache des Raney-nickels erreichen kann. Die optimale Aktivität zeigte sich bei Kobaltgehalten zwischen 3 und 20%, in Abhängigkeit von der angewandten Substraten. Bei zwischen 3 und 20% variierenden Kobaltgehalten wurde im allgemeinen kein wesentlicher Unterschied zwischen den Aktivitäten wahrgenommen. Die Wirksamkeit verminderte sich bei unter höherem Druck und erhöhter Temperatur durchgeführten Hydrierungen.

Die Aktivität des Raney-kobaltes und des chromhaltigen Raney-nickels war äußerst niedrig bzw. gleich Null, ihre Wirksamkeit war auch sehr schwach.

ИССЛЕДОВАНИЯ С КАТАЛИЗАТОРАМИ, XXV.

Исследования с катализаторами никеля Ренея, IV.

Исследование эффективности катализаторов, изготовленных из сплавов Al-Ni-Co и Al-Ni-Cr

З. ЧЮРОШ, Й. ПЕТРО и Й. ХЕЙСМАН

(Институт органо-химической технологии Технического Университета, г. Будапешт)

Поступило 20. февраля 1958 г.

Резюме

Авторы изучали эффективность и активность никелей Ренея, содержащих кобальт и хром, а также кобальта Ренея в опытах при комнатной температуре и атмосферном давлении (на моделях эвгенола, ацетона, ацетофенона, бензофенона, бензальдегида и бензилцианида), а также в опытах с повышенной температурой и давлением (на модели вератрола). Установили, что активность примерно до 20%-ного содержания кобальта на всех моделях более высокая, чем активность никеля Ренея, и может ее превышать даже в 2,5 раза. Оптимум находится в пределах 3—20%-ного содержания кобальта и изменяется в зависимости от субстрата. В пределах 3—20% кобальта вообще нет значительной разницы в активности. В процессе гидрирования при повышенном давлении и температуре эффективность снижается. Активность кобальта Ренея и содержащего хром никеля Ренея очень низкая, или-же равна нулю, а их эффективность тоже слабая.

Prof. Dr. Zoltán Csűrös, Budapest, XI., Műegyetem.

ELECTRICAL CONDUCTANCE OF CONCENTRATED SOLUTIONS OF STRONG ELECTROLYTES

C. V. SURYANARAYANA and V. K. VENKATESAN

(Physico-Chemical Laboratory, Annamalai University, Annamalainagar, S. India)

Received April 16, 1958

Introduction

Numerous attempts have been made to extend the Debye-Hückel theory to electrolyte solutions of higher concentrations than 0.1 *N*. The attempts of FALKENHAGEN and LEIST [1], ROBINSON and STOKES [2], WISHAW and STOKES [3], and LEIST [4] are the most notable contributions in recent times in this direction. In this paper a new outlook is presented to understand the behaviour of concentrated solutions.

The specific conductance of an electrolyte solution is due to the contribution of both the electrolyte solute and the solvent. The implication of the classical Λ is that at any concentration it is the conductance of a salt computed per one gram equivalent of it. More precisely, at any normality, it is the conductance of the salt computed per unit normality. Perhaps, for comparing the conducting powers of different salts in a given solvent this definition may look sound. But for evolving a relationship between conductance and concentration of an electrolyte in a given solvent a hitherto unnoticed complication exists.

Suppose we find a linear variation of Λ versus a function of concentration $f(c)$, for all uni-univalent salts in the entire range of concentration. The gradients of these straight lines are more comparable only when C varies between the same minimum and maximum values. Of course the minimum value, that at zero concentration, is common to all electrolytes. But the maximum value differs from electrolyte to electrolyte due to the saturation concentration differing from electrolyte to electrolyte. The extrapolated values at zero concentration will be not only due to the characteristic differences in the very nature of the ions, but also due to the differences in the gradients of the lines due to different saturation limits. This aspect has not been considered so far by previous workers. In addition to volume errors implied in using normalities, the above aspect vitiates the results particularly at higher and in wider ranges of concentration.

In this background a first modification of the classical definition of equivalent conductance for uni-univalent electrolytes consists in avoiding

volume errors and defining it as the conductance of a solution computed for one molal concentration. A second and more important modification should exclude errors due to the above mentioned complication introduced as a result of different saturation concentrations for different electrolytes in a given solvent.

In a recent publication (this journal) on the variation of viscosity of electrolyte solutions with concentration we have given a new concept of concentration as well as viscosity. The concentration potential at any given molal concentration has been defined as the ratio of the mole fraction to that at saturation at the same temperature. This ratio has the advantage of becoming unity at saturation for all electrolyte solutions irrespective of differences in saturation limits. Similarly the new viscosity term has been defined as the ratio of viscosity at any given molal concentration to that at saturation.

In this context we can define a new Λ_c as equal to $\frac{\text{Specific conductance} \times 1000}{C_p}$

Of course Λ_c at any molality is calculated in reciprocal ohms per square centimetre when two electrodes one centimetre apart contain the same mole fraction of the solute as at saturation. Multiplication by 1000 has been effected to get manageable numerical values for Λ_c . From the above it is clear that the classical $\Lambda = \Lambda_c \left(\frac{C_p}{N} \right)$, where C_p is the concentration potential and N the normality.

Conductance at high concentrations

With these new concepts an attempt is made to find a quantitative relationship between conductance and concentration. For a successful theory of conductance of concentrated solutions of strong electrolytes, recognition of one or as few a number as possible of factors of concentrated solutions whose variation will give a combinational effect due to hydration, ion-solvent interaction, quantum mechanical forces of dispersion, dielectric constant effect etc., would be most useful. Internal pressure in liquid solutions seems to be such a single factor which varies due to all the above-mentioned internal forces.

When an ion moves in an electric field, its mobility must necessarily be influenced by the internal pressure of the medium. Otherwise, even COOMBER [5] discovered an interesting relation between the dielectric constant and the internal pressure of a medium. It may therefore be assumed that for a given potential gradient the mobility of an ion is a function of the internal pressure of the solution with the increase of which the ion is rendered less mobile. TAMMANN [6], HEYDWEILLER [7] and several others showed that as the concentration of an electrolyte solution increases, the internal pressure

progressively increases and reaches a limit at saturation. Therefore the difference between the conductances of a salt solution at two different concentrations may be assumed to be purely a function of the difference in internal pressure between these two concentrations.

Therefore

$$A_{c1} - A_{c2} = f(P_2 - P_1) \quad (1)$$

where 1 and 2 represent the two concentrations, and P the internal pressure. Taking the saturated state as one fixed reference state,

$$A_c - A_s = f(P_s - P_c) \quad (2)$$

where the subscripts s and c denote saturation and any arbitrary concentration, respectively. Assuming a linear variation we may write

$$A_c - A_s = A_1(P_s - P_c) \quad (3)$$

If we only know the precise relationship between internal pressure and concentration of a solution we can substitute the same in (3). But from the work of TAMMANN *et al.* (loc. cit.) it may be assumed that internal pressure varies linearly as concentration, attaining a maximum at saturation. We may write

$$P \propto C_p \quad (4)$$

where C_p is concentration potential.

From (4) and (3)

$$A_c - A_s = A_2(1 - C_p) \quad (5)$$

C_p at saturation being unity.

Now the question is whether relations (4) and (5) are perfectly correct. Is there no possibility of a non-linear and discontinuous variation of internal pressure occurring between a given molal concentration and saturation? Of course in the same range the concentration potential varies continuously and linearly with concentration. The most important factors contributing to a probable non-linear and discontinuous variation of internal pressure in a given range of concentration potential are incomplete dissociation, hydration and ion-pair formation perhaps varying non-linearly with concentration potential. We assume that the strong electrolytes under consideration are fully dissociated even in saturated solutions. Therefore hydration and ion-pair formation alone are the complicating factors. It may at best be put

reasonably that though the physical properties of solutions vary quantitatively with the internal pressure, the variation of the latter must be due to linearly varying factors like concentration potential as well as to sudden and discontinuous phenomena typical of which are hydration and ion-pair formation at higher concentrations. Viscosity may be taken to be a measure of such discontinuous variations. WISHAW and STOKES (loc. cit.) feel that for the concentrated solutions there would seem to be some justification for the introduction of the relative bulk viscosity into any formulae. We may therefore modify equation (5) as

$$\Lambda_c - \Lambda_s = A \left(\frac{1 - C_p}{\eta_p} \right) \quad (6)$$

The modified viscosity term is essential due to the choice of the saturated concentration as the standard of reference. The parameter 'A' must be a function of the mean ionic diameters of the conducting ions, temperature, dielectric constant and other internal hydrodynamical factors relating to the properties of the solvent and solute having an influence on the mobility of an ion.

HASTED, RITSON and COLLIE [8] point out that any equation purporting to represent the conductance behaviour over the complete range of concentration would have to reduce at low concentrations to a form for which Λ is proportional to \sqrt{c} and for high concentrations to a form for which Λ is proportional to 'C'. The validity of equation (6) consists in obtaining a straight line when Λ_c is plotted against $\left(\frac{1 - C_p}{\eta_p} \right)$. It is clear that equation (6) should apply only to highly concentrated solutions.

Experimental

(a) Preparation of solutions

All solutions were made by weighing water and the required amount of solute to make a certain wanted molal concentration so that it may be independent of temperature. All salts used were of 'Analar' variety.

(b) Conductivity measurement

A Jones and Bollinger type cell of cell constant 9,942 was used for conductivity determinations for all concentrations at different temperatures. A Philips GM 4249/01 bridge at a frequency of 1000 C/S was used in all cases. Measurements at saturation have been postponed to a future date. The correction for conductance of pure solvent was neglected due to the high conductance of the solutions. All connecting wires were heavily insulated, rigid and well separated so that errors of poor insulation and induction effects were avoided. The conductivity cell was immersed in a Gallenkamp b — 12210 thermostat giving an accuracy of $\pm 0.05^\circ$.

(c) Viscosity measurements

Viscosity as usual was measured with an Ostwald viscometer in the same thermostat which was provided with a glass tank. Measurement at saturation required great care and repeated verification. A pipette to which a tube plugged with cotton-wool was attached was used for withdrawing the saturated solution. The pipette itself was kept at the same temperature to avoid crystallization of the saturated solutions.

Table I

Temperature 30°		Sodium chloride		Solubility 6,210 g moles per 1000 g. H ₂ O
Molality	Specific conductance	Relative viscosity	$\left(\frac{A_z}{C_p} \times \frac{1000}{K}\right)$	$\left(\frac{1-C_p}{\eta_p}\right)$
1,00	0,0923	1,107	524,7	1,446
1,50	0,1307	1,152	499,8	1,247
2,00	0,1619	1,212	468,2	1,049
2,50	0,1885	1,284	440,3	0,8656
3,00	0,2111	1,356	414,3	0,7031
3,50	0,2292	1,434	388,8	0,5564
4,00	0,2443	1,522	365,7	0,4238
4,50	0,2564	1,614	344,1	0,3068
5,00	0,2659	1,709	323,7	0,2031
6,21	—	1,942		

Table II

Temperature 35°		Sodium chloride		Solubility 6,227 M
Molality	Specific conductance (K)	Relative viscosity	$\left(\frac{A_z}{C_p} \times \frac{1000}{K}\right)$	$\left(\frac{1-C_p}{\eta_p}\right)$
1,0	0,1007	1,092	573,8	1,452
1,5	0,1395	1,145	535,1	1,242
2,0	0,1739	1,207	504,4	1,044
2,5	0,2008	1,277	470,0	0,8626
3,0	0,2251	1,354	443,0	0,6955
3,5	0,2435	1,420	414,2	0,5581
4,0	0,2602	1,506	390,4	0,4260
4,5	0,2732	1,603	367,6	0,3080
5,0	0,2832	1,715	345,6	0,2025
6,227	—	1,923		

(d) Density determinations were made using a density bottle and assuming the density of water at the same temperature from tables (LANGE [9]). The density of the saturated solution was determined by weighing the volume of solution transferred by a calibrated pipette.

Solubility data of each salt at different temperatures were obtained from SEIDELL[10]. Results obtained are given in the Tables.

Table III

Temperature 40°		Sodium chloride		Solubility 6,262 M
Molality	Specific conductance (K)	Relative viscosity	$\left(\frac{\Lambda_c}{C_p} \times 1000\right)$	$\left(\frac{1-C_p}{\eta_p}\right)$
1,0	0,1082	1,104	619,5	1,465
1,5	0,1517	1,157	584,5	1,254
2,0	0,1876	1,224	546,7	1,051
2,5	0,2173	1,290	511,2	0,8730
3,0	0,2429	1,373	480,3	0,7058
3,5	0,2632	1,439	449,8	0,5646
4,0	0,2820	1,531	425,2	0,4310
4,5	0,2956	1,615	399,6	0,3156
5,0	0,3082	1,726	378,0	0,2094
6,262	—	1,959		

Table IV

Temperature 45°		Sodium chloride		Solubility 6,295 M
Molality	Specific conductance	Relative viscosity	$\left(\frac{\Lambda_c}{C_p} \times 1000\right)$	$\left(\frac{1-C_p}{\eta_p}\right)$
1,0	0,1178	1,106	677,8	1,409
1,5	0,1640	1,161	634,6	1,204
2,0	0,2023	1,215	592,4	1,022
2,5	0,2347	1,293	554,7	0,8412
3,0	0,2616	1,371	519,6	0,6829
3,5	0,2841	1,321	487,8	0,5960
4,0	0,3038	1,394	460,3	0,4599
4,5	0,3197	1,480	434,3	0,3360
5,0	0,3302	1,581	406,9	0,2247
6,295	—	1,885		

Table V

Temperature 50°		Sodium chloride		Solubility 6,33 M
Molality	Specific conductance (K)	Relative viscosity	$\frac{A_c}{\left(\frac{K \times 1000}{C_p}\right)}$	$\left(\frac{1-C_p}{\eta_p}\right)$
1,0	0,1267	1,113	732,8	1,409
1,5	0,1761	1,167	685,0	1,207
2,0	0,2167	1,235	638,1	1,014
2,5	0,2500	1,303	593,7	0,8426
3,0	0,2812	1,380	561,3	0,6858
3,5	0,3045	1,449	525,5	0,5503
4,0	0,3257	1,531	496,1	0,4253
4,5	0,3429	1,621	468,0	0,3130
5,0	0,3580	1,729	443,4	0,2113
6,33	—	1,896		

Table VI

Temperature 55°		Sodium chloride		Solubility 6,356 M
Molality	Specific conductance	Relative viscosity	$\frac{A_c}{\left(\frac{K \times 1000}{C_p}\right)}$	$\left(\frac{1-C_p}{\eta_p}\right)$
1,0	0,1353	1,113	785,6	1,421
1,5	0,1876	1,170	732,3	1,214
2,0	0,2299	1,236	678,9	1,022
2,5	0,2670	1,308	636,6	0,8478
3,0	0,2988	1,381	598,7	0,6928
3,5	0,3257	1,450	564,0	0,5564
4,0	0,3467	1,533	529,8	0,4304
4,5	0,3664	1,625	502,0	0,3174
5,0	0,3810	1,725	473,6	0,2166
6,356	—	1,910		

Table VII

Temperature 30°		Potassium chloride		Solubility 4,963 M
Molality	Specific conductance	Relative viscosity	$\left(\frac{\Lambda_c}{K \times 1000} \frac{1}{C_p}\right)$	$\left(\frac{1-C_p}{\eta_p}\right)$
1,0	0,1200	1,010	556,5	0,8898
1,5	0,1713	1,021	534,3	0,7626
2,0	0,2177	1,028	514,0	0,6424
2,5	0,2587	1,035	492,8	0,5260
3,0	0,2966	1,046	475,0	0,4114
3,5	0,3323	1,064	459,8	0,2988
4,0	0,3631	1,079	443,4	0,1923
4,5	0,3821	1,093	418,6	0,09143
4,963	—	1,144		

Table VIII

Temperature 35°		Potassium chloride		Solubility 5,164 M
Molality	Specific conductance	Relative viscosity	$\left(\frac{\Lambda_c}{K \times 1000} \frac{1}{C_p}\right)$	$\left(\frac{1-C_p}{\eta_p}\right)$
1,0	0,1275	1,002	613,4	0,9164
1,5	0,1820	1,020	588,7	0,7850
2,0	0,2296	1,022	561,6	0,6705
2,5	0,2735	1,049	540,1	0,5454
3,0	0,3138	1,060	520,6	0,4345
3,5	0,3512	1,077	503,7	0,3253
4,0	0,3736	1,103	473,0	0,2207
4,5	0,4042	1,119	458,6	0,1231
5,164	—	1,159		

Table IX

Temperature 40°		Potassium chloride		Solubility 5,365 M
Molality	Specific conductance	Relative viscosity	$\left(\frac{A_c}{C_p} \times \frac{K \times 1000}{C_p}\right)$	$\left(\frac{1-C_p}{\eta_p}\right)$
1,0	0,1374	1,018	685,0	0,9421
1,5	0,1943	1,039	650,9	0,8136
2,0	0,2466	1,044	625,2	0,6956
2,5	0,2924	1,074	598,1	0,5706
3,0	0,3347	1,089	575,3	0,4606
3,5	0,3728	1,105	553,9	0,3549
4,0	0,3997	1,130	524,1	0,2517
4,5	0,4297	1,148	505,2	0,1560
5,365	—	1,199		

Table X

Temperature 45°		Potassium chloride		Solubility 5,54 M
Molality	Specific conductance	Relative viscosity	$\left(\frac{A_c}{C_p} \times \frac{K \times 1000}{C_p}\right)$	$\left(\frac{1-C_p}{\eta_p}\right)$
1,0	0,1472	1,024	755,0	0,9690
1,5	0,2070	1,046	713,9	0,8370
2,0	0,2632	1,058	686,9	0,7138
2,5	0,3116	1,086	656,3	0,5962
3,0	0,3578	1,104	633,3	0,4859
3,5	0,3969	1,125	607,3	0,3796
4,0	0,4240	1,148	572,5	0,2787
4,5	0,4568	1,170	552,9	0,1829
5,54	—	1,233		

Table XI

Temperature 50°		Potassium chloride		Solubility 5,714 M
Molality	Specific conductance	Relative viscosity	$\left(\frac{\Lambda_c}{C_p} \times 1000\right)$	$\left(\frac{1-C_p}{\eta_p}\right)$
1,0	0,1579	1,034	833,0	0,9963
1,5	0,2209	1,059	783,4	0,8618
2,0	0,2790	1,076	748,7	0,7408
2,5	0,3300	1,104	714,7	0,6197
3,0	0,3792	1,122	690,1	0,5104
3,5	0,4185	1,147	658,3	0,4037
4,0	0,4490	1,173	623,3	0,3032
4,5	0,4803	1,195	597,7	0,2089
5,714	—	1,271		

Table XII

Temperature 55°		Potassium chloride		Solubility 5,902 M
Molality	Specific conductance	Relative viscosity	$\left(\frac{\Lambda_c}{C_p} \times 1000\right)$	$\left(\frac{1-C_p}{\eta_p}\right)$
1,0	0,1676	1,039	910,3	1,028
1,5	0,2343	1,059	855,9	0,8784
2,0	0,2946	1,081	814,3	0,7721
2,5	0,3491	1,114	778,5	0,6477
3,0	0,4004	1,135	750,4	0,5375
3,5	0,4409	1,161	714,5	0,4311
4,0	0,4708	1,188	673,2	0,3309
4,5	0,5052	1,214	647,4	0,2367
5,902	—	1,308		

Table XIII

Temperature 30°		Sodium nitrate		Solubility 11.31 M
Molality	Specific conductance	Relative viscosity	$\frac{A_c}{\left(\frac{K \times 1000}{C_p}\right)}$	$\left(\frac{1-C_p}{\eta_p}\right)$
1,0	0,0809	1,050	773,6	2,577
2,0	0,1348	1,137	656,1	2,113
3,0	0,1695	1,264	559,5	1,666
4,0	0,1930	1,409	486,0	1,293
5,0	0,2066	1,568	423,2	0,9863
6,0	0,2149	1,748	372,7	0,7321
7,0	0,2202	1,954	332,9	0,5234
8,0	0,2227	2,164	299,3	0,3572
9,0	0,2225	2,419	270,1	0,2198
11,31	—	3,022		

Table XIV

Temperature 35°		Sodium nitrate		Solubility 11,81 M
Molality	Specific conductance	Relative viscosity	$\frac{A_s}{\left(\frac{K \times 1000}{C_p}\right)}$	$\left(\frac{1-C_p}{\eta_p}\right)$
1,0	0,0868	1,073	860,0	2,684
2,0	0,1522	1,185	767,9	2,167
3,0	0,1807	1,282	618,3	1,768
4,0	0,2044	1,431	533,4	1,381
5,0	0,2209	1,605	468,8	1,055
6,0	0,2297	1,788	413,0	0,7950
7,0	0,2350	1,996	368,2	0,5803
8,0	0,2368	2,215	329,8	0,4077
9,0	0,2368	2,467	297,9	0,2663
11,81	—	3,204		

Table XV

Temperature 40°		Sodium nitrate		Solubility 12,32 M
Molality	Specific conductance	Relative viscosity	$\left(\frac{A_e}{C_p} \times 1000\right)$	$\left(\frac{1-C_p}{\eta_p}\right)$
1,0	0,0934	1,082	958,5	2,803
2,0	0,1640	1,200	850,1	2,263
3,0	0,1951	1,300	691,0	1,856
4,0	0,2210	1,446	597,3	1,464
5,0	0,2379	1,624	522,6	1,127
6,0	0,2485	1,802	462,7	0,8630
7,0	0,2538	2,016	411,6	0,6392
8,0	0,2570	2,224	370,5	0,4629
9,0	0,2574	2,469	335,2	0,3156
12,32	—	3,361		

Table XVI

Temperature 45°		Sodium nitrate		Solubility 12,83 M
Molality	Specific conductance	Relative viscosity	$\left(\frac{A_e}{C_p} \times 1000\right)$	$\left(\frac{1-C_p}{\eta_p}\right)$
1,0	0,1030	1,086	1092,0	2,918
2,0	0,1775	1,205	956,3	2,365
3,0	0,2108	1,307	771,8	1,946
4,0	0,2374	1,454	663,0	1,545
5,0	0,2549	1,629	579,0	1,203
6,0	0,2668	1,804	513,5	0,9322
7,0	0,2742	2,005	459,7	0,7031
8,0	0,2763	2,218	411,8	0,5193
9,0	0,2789	2,458	375,3	0,3659
12,83	—	3,50		

Table XVII

Temperature 50°		Sodium nitrate		Solubility 13,34 M
Molality	Specific conductance	Relative viscosity	$\left(\frac{A_c}{K \times 1000} \frac{1}{C_p}\right)$	$\left(\frac{1-C_p}{r_p}\right)$
1,0	0,1108	1,094	1210	3,018
2,0	0,1898	1,218	1058	2,447
3,0	0,2251	1,319	850,7	2,026
4,0	0,2538	1,466	731,6	1,619
5,0	0,2734	1,643	640,7	1,269
6,0	0,2869	1,817	569,9	0,9931
7,0	0,2939	2,007	508,6	0,7642
8,0	0,2983	2,222	458,5	0,5718
9,0	0,2997	2,453	416,3	0,4151
13,34	—	3,634		

Table XVIII

Temperature 55°		Sodium nitrate		Solubility 13,90 M
Molality	Specific conductance	Relative viscosity	$\left(\frac{A_c}{K \times 1000} \frac{1}{C_p}\right)$	$\left(\frac{1-C_p}{r_p}\right)$
1,0	0,1185	1,102	1342,0	3,075
2,0	0,2022	1,224	1164	2,509
3,0	0,2404	1,345	939,1	2,057
4,0	0,2699	1,476	804,2	1,673
5,0	0,2916	1,650	706,5	1,323
6,0	0,3061	1,824	628,2	1,046
7,0	0,3141	2,002	561,5	0,8187
8,0	0,3185	2,228	506,3	0,6190
9,0	0,3207	2,454	460,3	0,4596
13,90	—	3,718		

Table XIX

Temperature 30°		Potassium nitrate		Solubility 4,531 M
Molality	Specific conductance	Relative viscosity	$\left(\frac{\Lambda_c}{K \times 1000} \frac{1}{C_p}\right)$	$\left(\frac{1-C_p}{\eta_p}\right)$
1,0	0,0967	0,9968	412,2	0,8742
1,5	0,1314	0,9986	376,9	0,7425
2,0	0,1650	1,010	358,1	0,6077
2,5	0,1960	1,033	342,4	0,4728
3,0	0,2136	1,049	314,4	0,3477
3,5	0,2306	1,075	293,4	0,2267
4,0	0,2469	1,105	277,2	0,1419
4,531	—	1,137		

Table XX

Temperature 35°		Potassium nitrate		Solubility 5,342 M
Molality	Specific conductance	Relative viscosity	$\left(\frac{\Lambda_c}{K \times 1000} \frac{1}{C_p}\right)$	$\left(\frac{1-C_p}{\eta_p}\right)$
1,0	0,1058	0,9881	524,9	0,9663
1,5	0,1434	1,003	478,4	0,8352
2,0	0,1761	1,013	444,4	0,7131
2,5	0,2018	1,040	411,1	0,5855
3,0	0,2246	1,062	384,6	0,4686
3,5	0,2436	1,080	360,4	0,3591
4,0	0,2598	1,110	339,4	0,2525
5,342	—	1,137		

Table XXI

Temperature 40°		Potassium nitrate		Solubility 6,322 <i>M</i>
Molality	Specific conductance	Relative viscosity	$\left(\frac{A_c}{C_p} \times \frac{K \times 1000}{C_p}\right)$	$\left(\frac{1-C_p}{\eta_p}\right)$
1,0	0,1140	1,005	659,4	1,067
1,5	0,1549	1,022	602,7	0,9428
2,0	0,1887	1,035	555,6	0,8271
2,5	0,2176	1,060	515,7	0,7068
3,0	0,2412	1,086	481,6	0,5955
3,5	0,2612	1,106	450,8	0,4930
4,0	0,2783	1,140	423,9	0,3907
6,322	—	1,296		

Table XXII

Temperature 45°		Potassium nitrate		Solubility 7,319 <i>M</i>
Molality	Specific conductance	Relative viscosity	$\left(\frac{A_c}{C_p} \times \frac{K \times 1000}{C_p}\right)$	$\left(\frac{1-C_p}{\eta_p}\right)$
1,0	0,1228	1,007	807,8	1,161
1,5	0,1667	1,031	737,5	1,035
2,0	0,2018	1,047	675,6	0,9239
2,5	0,2316	1,072	625,6	0,8104
3,0	0,2575	1,112	584,9	0,6942
3,5	0,2801	1,128	550,0	0,5822
4,0	0,2965	1,161	513,7	0,4862
7,319	—	1,379		

Table XXIII

Temperature 50°		Potassium nitrate		Solubility 8,459 <i>M</i>
Molality	Specific conductance	Relative viscosity	$\frac{A_c}{\left(\frac{K \times 1000}{C_p}\right)}$	$\left(\frac{1-C_p}{\eta_p}\right)$
1,0	0,1315	1,017	982,6	1,283
1,5	0,1789	1,040	899,3	1,161
2,0	0,2158	1,063	821,0	1,041
2,5	0,2469	1,088	757,0	0,9333
3,0	0,2748	1,123	709,1	0,8212
3,5	0,2968	1,148	661,9	0,7236
4,0	0,3156	1,181	621,0	0,6270
8,459	—	1,506		

Table XXIV

Temperature 55°		Potassium nitrate		Solubility 9,694 <i>M</i>
Molality	Specific conductance	Relative viscosity	$\frac{A_c}{\left(\frac{K \times 1000}{C_p}\right)}$	$\left(\frac{1-C_p}{\eta_p}\right)$
1,0	0,1397	1,025	1175	1,390
1,5	0,1888	1,048	1067	1,266
2,0	0,2293	1,074	9800	1,152
2,5	0,2616	1,098	902,2	1,046
3,0	0,2913	1,134	844,7	0,9458
3,5	0,3149	1,162	789,1	0,8511
4,0	0,3338	1,199	738,2	0,7614
9,694	—	1,643		

Table XXV

Temperature	Λ_s			
	Extrapolated		Experimental	
	NH ₄ NO ₃	AgNO ₃	NH ₄ NO ₃	AgNO ₃
24,99°	348,0	258,4	351,9	250,9
35°	372,0	325,6	370,2	294,3

Table XXVI

Solvent	Dielectric constant	Equation to the straight line	Λ_s	
			Extra- polated	Experi- mental
Water at 25° C	78,5	$\Lambda_c = 138,7 + 164,1 \frac{(1-C_p)}{\eta_p}$ (from graph 11)	138,7	138,7
Water at 110°	—	$\Lambda_c = 331,7 + 347,0 \frac{(1-C_p)}{\eta_p}$ (from graph 12)	331,7	331,7
70% Water + 30% ethanol at 25° C	61,1	$\Lambda_c = 47,84 + 52,38 \frac{(1-C_p)}{\eta_p}$ (from graph 13)	47,84	47,84
30% Water + 70% ethanol at 25° C	38,0	$\Lambda_c = 20,10 + 20,91 \frac{(1-C_p)}{\eta_p}$ (from curve 1 of graph 14)	20,10	19,61
Pure ethanol at 25° C	24,3	$\Lambda_c = 7,115 + 6,512 \frac{(1-C_p)}{\eta_p}$ (from curve 2 of graph 14)	7,115	7,115

Discussion

Figs. (1) to (4) show that aqueous solutions of sodium chloride, potassium chloride, sodium nitrate and potassium nitrate, respectively, conform to the expectations of equation (6) at concentrations ranging from 1,0 *M* to saturation. The deviations are somewhat pronounced at lower concentrations for sodium nitrate solutions. For the rest the conformation is excellent.

Figs. (5) to (8) show the temperature variation of Λ_c at different concentrations for solutions of NaCl, KCl, NaNO₃ and KNO₃, respectively. For the first three salts the variation is perfectly linear. Only for KNO₃ solutions (Fig. 8) the variation is not linear.

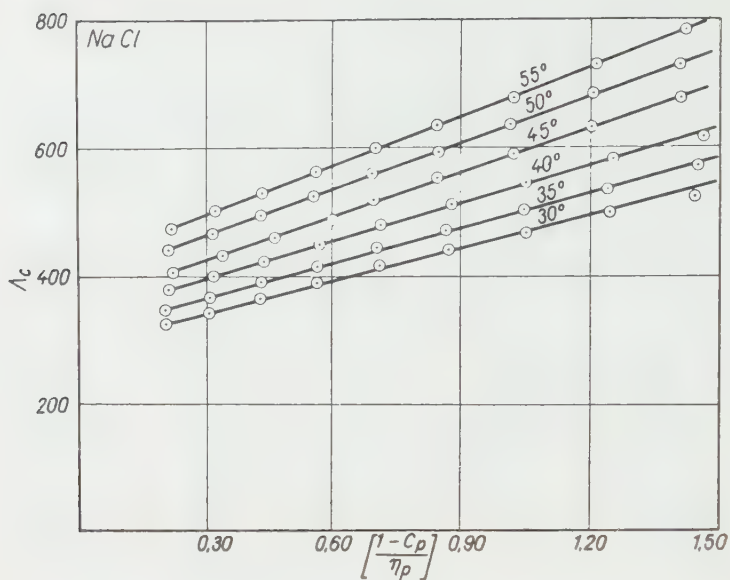


Fig. 1

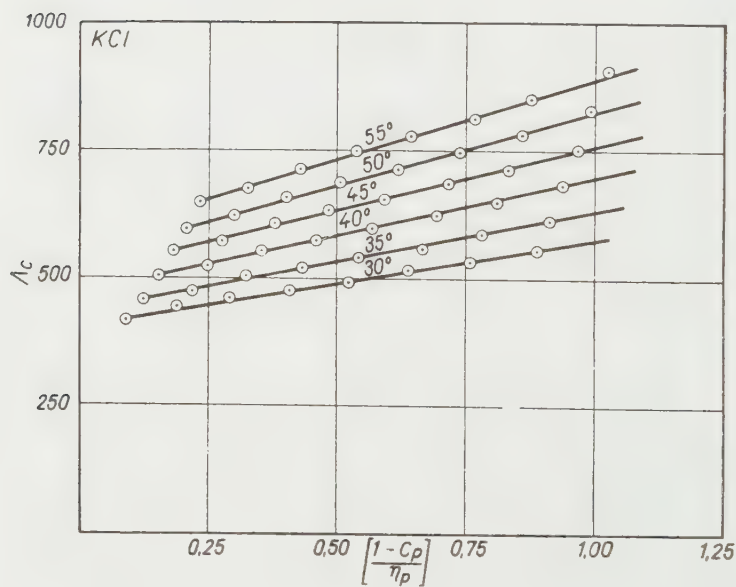


Fig. 2

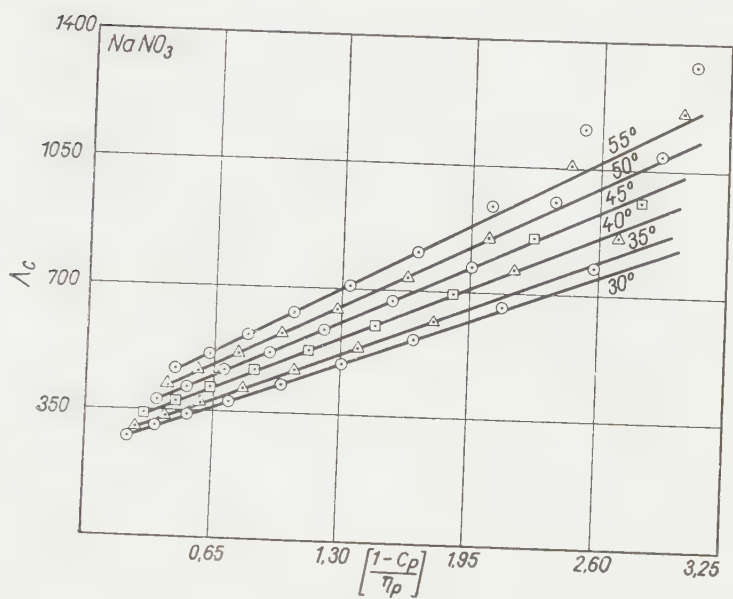


Fig. 3

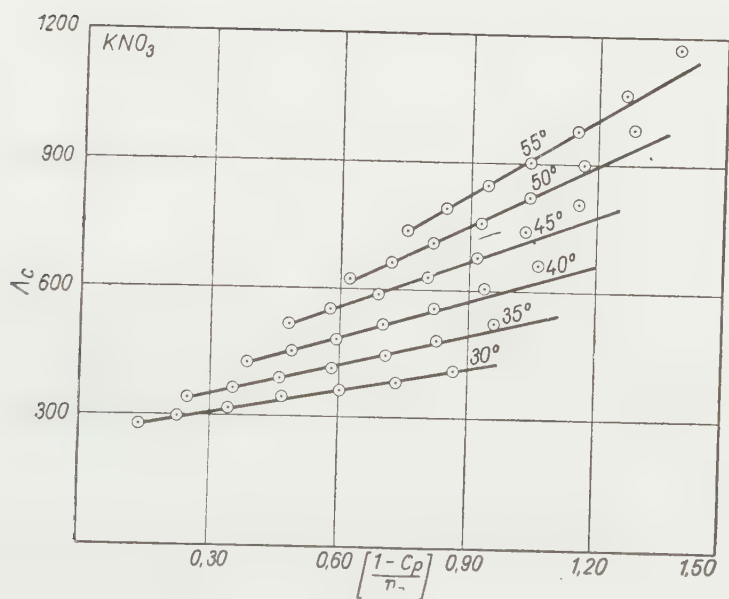


Fig. 4

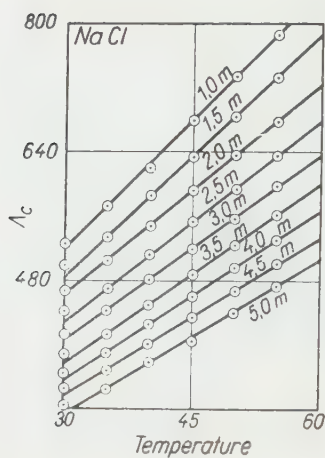


Fig. 5

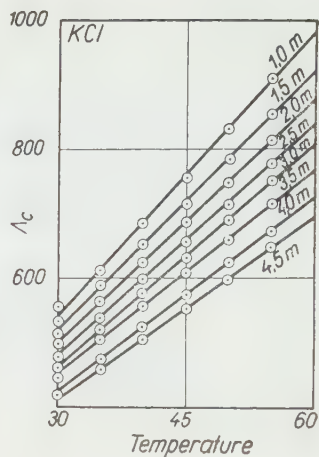


Fig. 6

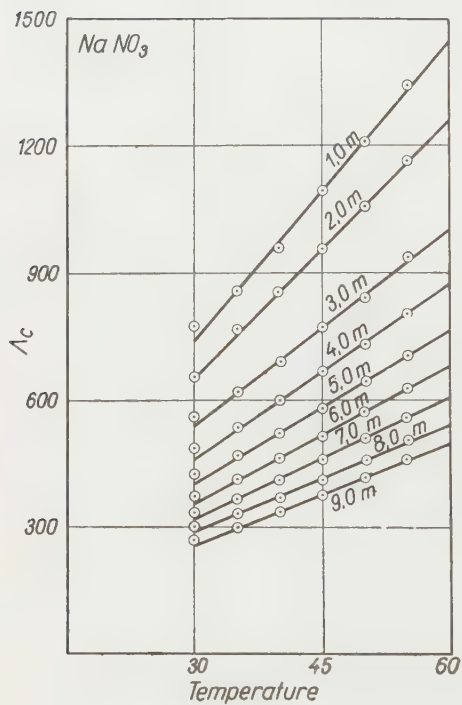


Fig. 7

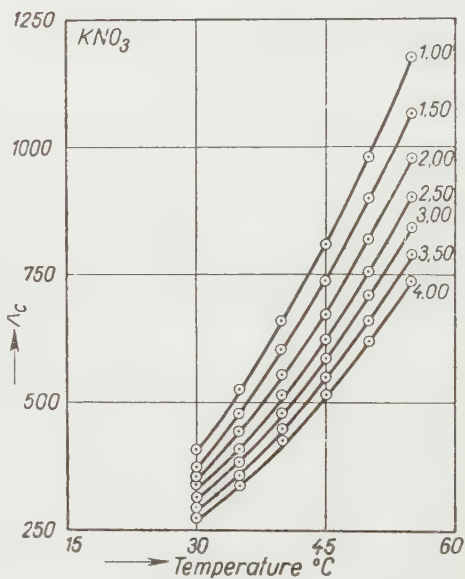


Fig. 8

Further investigations are planned in aqueous and non-aqueous solutions both for strong electrolytes as well as for intermediate ones. A thorough study of parameter 'A' is being undertaken.

Tables XXV and XXVI and Figs. 9 to 15 show the application of equation 6 to the data of CAMPBELL *et. al.* [10, 11, 12, 13].

Fig. 9 shows plots of Λ_c against $\frac{1-C_p}{\eta_p}$ for ammonium nitrate solutions from 1.0 M to saturation. Plots of 1 and 2 are respectively at 24,99° and

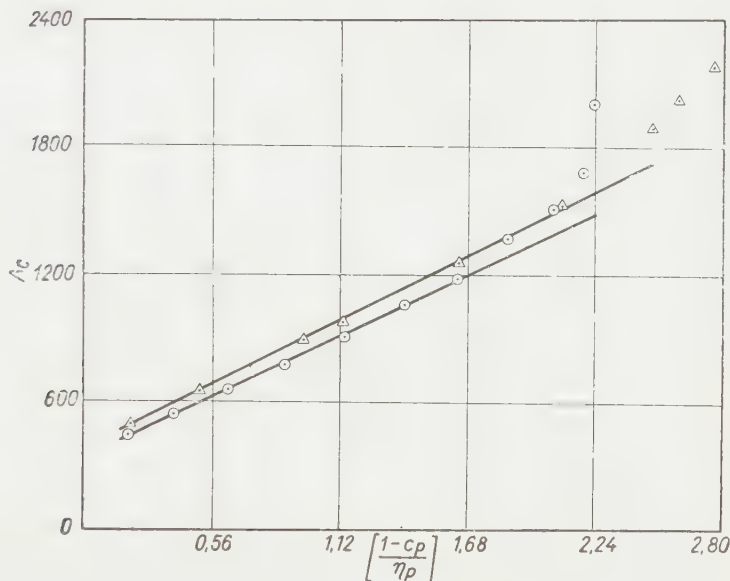


Fig. 9

35,0° C. It can be seen that concentrations below 4 M (towards the right hand side) do not fall on the straight line. Equation (6) seems to be valid from 4 M to saturation (about 11 M). Λ_s , the intercept on the Y-axis could be extrapolated from the graph and compared with that obtained from the experiment. Table XXV shows a satisfactory agreement between the two.

Fig. 10 shows similar plots for silver nitrate solutions. Plots (1) and (2) are respectively for temperatures 24,99° and 35° C. Almost all the points lie on a straight line at each temperature. The intercepts obtained by extrapolation compare with the experimental values as in Table XXV.

Figs. 11 to 15 relate to conductance behaviour of lithium nitrate solutions up to saturation at 25° in water, alcohol and mixtures of the two based on the data of CAMPBELL *et al.* [12, 13]. Fig. 11 shows a plot of Λ_c against

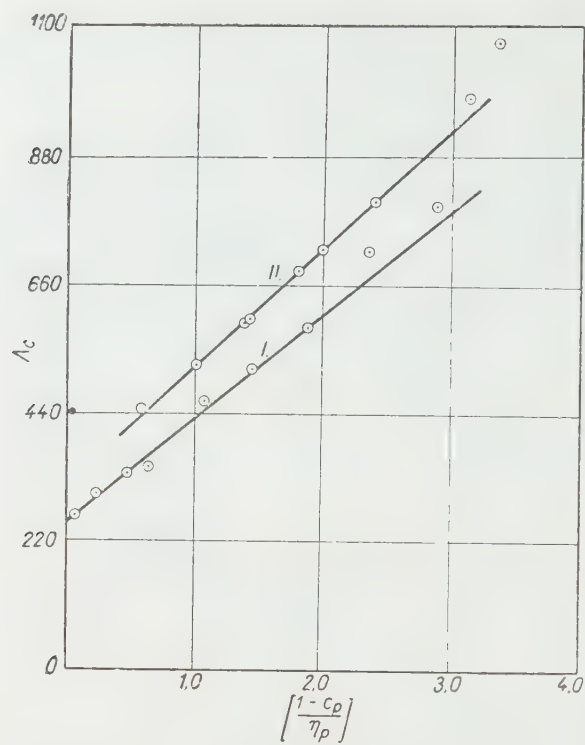


Fig. 10

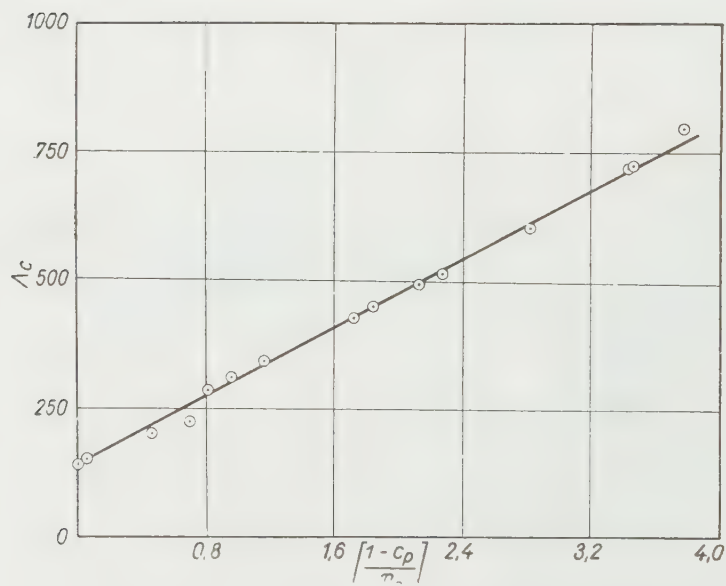


Fig. 11

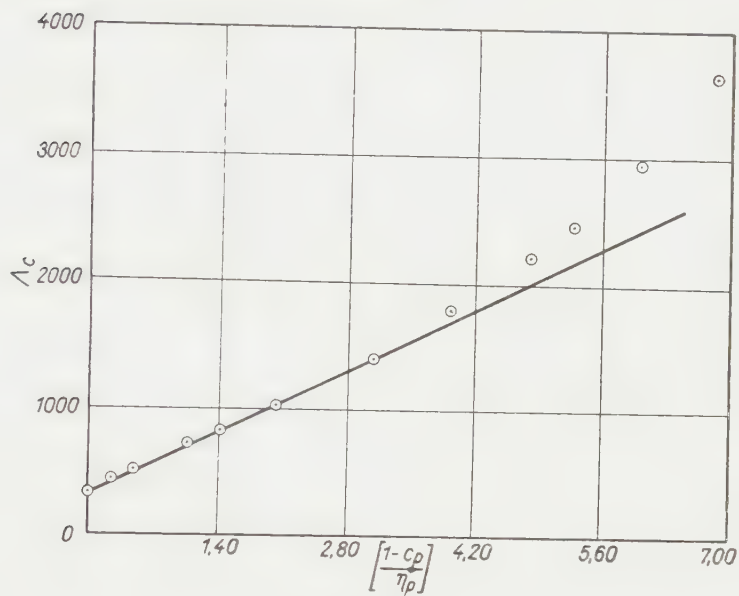


Fig. 12

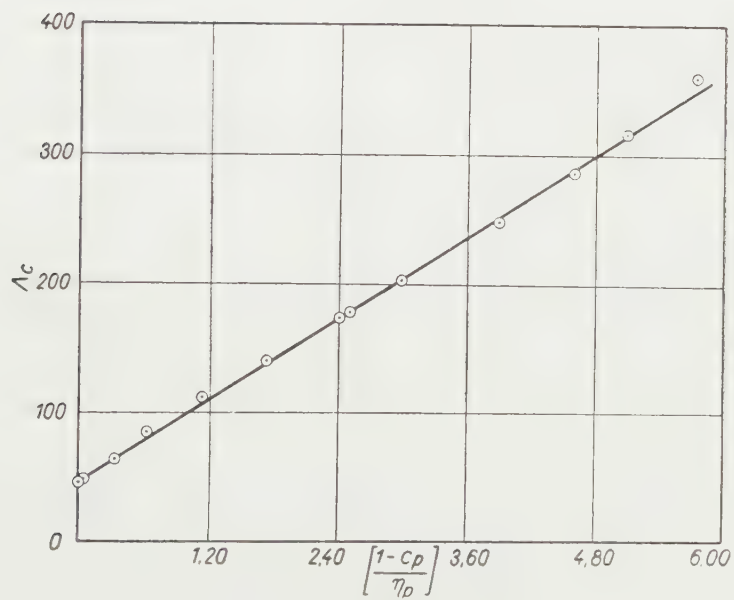


Fig. 13

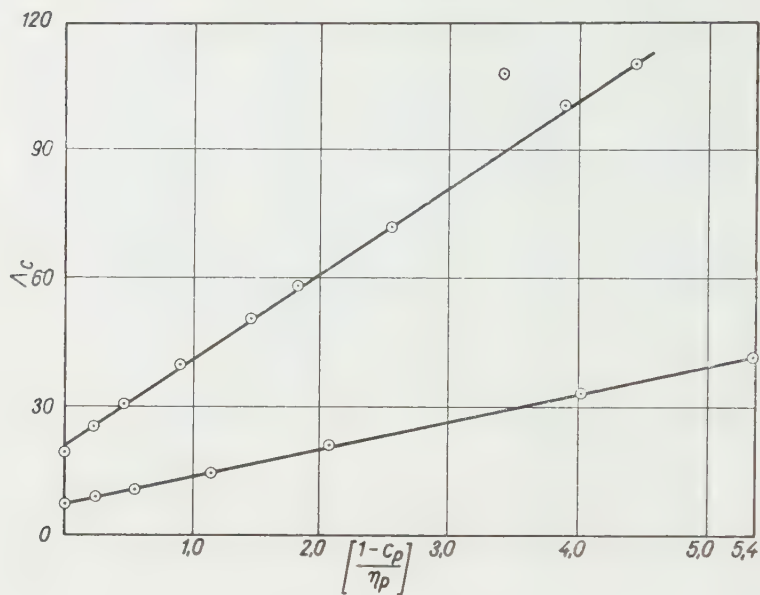


Fig. 14

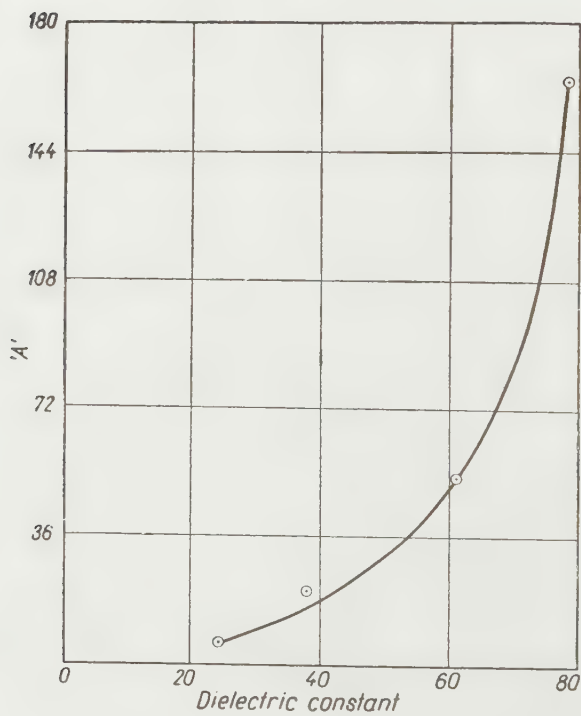


Fig. 15

$\frac{1 - C_p}{\eta_p}$ of lithium nitrate solutions in water up to saturation (47.02% by weight). Almost all the points fall on the straight line.

Fig. 12 shows similar relations as in (10) but at a higher temperature of 110°C . Concentrations towards saturation conform to the equation quite well.

Fig. 13 shows similar plots with lithium nitrate solutions up to saturation in a mixture of 30% ethanol and 70% water (by weight). Curves (1) and (2) of Fig. 14 depict similar plots for lithium nitrate solutions up to saturation in a mixture of ethanol and water containing 70% and 100% of ethanol, respectively. It is clear that almost all the points in each case fall on a straight line.

Table XXVI shows that in each case the extrapolated value of the intercept coincides with the experimentally determined one, excepting in the case of 70% ethanol where there is a very negligible difference coming within the error of reading out from the graph.

From Table XXVI it is interesting to note that the parameter ' A ' varies from 164.1 to 6,512 as the solvent changes from water to alcohol. Fig. 15 shows the plot of the parameter ' A ' against the dielectric constant of the corresponding solvent medium. Comparing the values of 164.1 and 347.0 of the parameter ' A ' for lithium nitrate solutions at temperatures 25° and 110° , respectively, it is clear that ' A ' is a function of temperature. It is unmistakable that parameter ' A ' is profoundly influenced by the dielectric constant of the solvent medium as well as temperature.

SUMMARY

It has been pointed out herein that the classical definition of equivalent conductance is inadequate. Based on a new concept of concentration C_p and a modified viscosity term η_p an equation

$$\Lambda_c = \Lambda_s + A \cdot \frac{(1 - C_p)}{\eta_p}$$

has been formulated, which has been shown to hold for concentrated aqueous solutions of NaCl, KCl, NaNO_3 and KNO_3 from 1.0 M to saturation at all temperatures ranging from 30 to 55° . Using the data of CAMPBELL *et al.* for concentrated solutions of ammonium nitrate, silver nitrate and lithium nitrate up to saturation, the above equation has been found to fit quite well. Extrapolated values of the intercepts compare very favourably with the experimental values. The parameter ' A ' has been shown to be a function of temperature and dielectric constant.

LITERATURE

1. H. FALKENHAGEN and M. LEIST: *Naturwiss.* **41**, 570 (1954).
2. R. A. ROBINSON and R. H. STOKES: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1991 (1954).
3. B. F. WISHAW and R. H. STOKES: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 2065 (1954).
4. M. LEIST: *Z. Phys. Chem.* **205**, 16 (1955).
5. D. I. COOMBER: *Trans. Faraday Soc.* **35**, 304 (1939).
6. G. TAMMANN: *Z. Phys. Chem.* **11**, 676 (1893); **14**, 433 (1894).
7. A. HEYDWEILLER: *Z. Phys.* **1**, 114 (1899).
8. J. B. HASTED, D. M. RITSON and C. H. COLLIE: *J. Chem. Phys.* **16**, 1 (1948).
9. N. A. LANGE: *Handbook of Chemistry* (Handbook Publishers Inc., Sandusky, Ohio), 1949.

10. A. SEIDELL: Solubilities of Organic and Inorganic compounds, Vol. I. (Van Nostrand Co., New York), 1940.
11. A. N. CAMPBELL and E. M. KARTZMARK: Can. J. Research **B**, **28**, 43 (1950).
12. A. N. CAMPBELL, A. P. GRAY and E. M. KARTZMARK: Can. J. Chem. **31**, 617 (1953).
13. A. N. CAMPBELL, G. H. DEBUS and E. M. KARTZMARK: Ibid, **33**, 1508 (1955).
14. A. N. CAMPBELL and G. H. DEBUS: Ibid. **34**, 1232 (1956).

ÜBER DIE ELEKTRISCHE LEITFÄHIGKEIT KONZENTRIERTER LÖSUNGEN STARKER ELEKTROLYTEN

C. V. SURYANARAYANA und V. K. VENKATESAN

(Physikalisch-chemisches Laboratorium der Annamalai Universität, Annamalainagar, Südindien)

Eingegangen am 16. April 1958

Zusammenfassung

Verfasser bewiesen, daß die klassische Definition der äquivalenten Leitfähigkeit unhaltbar sei. Auf Grund einer neuen Auffassung der Konzentration C_p und eines modifizierten Viskositätstermes η_p entwickelten sie die Gleichung

$$\Lambda_c = \Lambda_s + A \cdot \frac{(1 - C_p)}{\eta_p}$$

Es wurde nachgewiesen, daß diese Gleichung für die konzentrierten wäßrigen Lösungen von NaCl, KCl, NaNO₃ und KNO₃ im Konzentrationsintervall von 1,0 m bis Sättigung, bei allen Temperaturen zwischen 30 und 55° C gültig ist. Bei der Anwendung der Angaben von CAMPBELL und Mitarbeitern für die konzentrierten Lösungen von Ammoniumnitrat, Silbernitrat und Lithiumnitrat bis zur Sättigung, lieferte obige Gleichung entsprechende Werte. Die für Zwischenwerte durch Extrapolation ermittelten Angaben zeigten mit den Versuchsergebnissen eine gute Übereinstimmung. Das Parameter A erwies sich als eine Funktion der Temperatur und der Dielektrizitätskonstante.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ КРЕПКИХ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Ц. В. СУРИЯНАРАЯНА и В. К. ВЕНКАТЕСАН

(Физико-химическая лаборатория Аннамальского университета, Г. Аннамалаинагар, Южная Индия)

Поступило 16. апреля 1958 г.

Резюме

Авторы показали, что классическое определение эквивалентной проводимости не является подходящим. На основании нового понятия концентрации C_p и видоизмененного выражения вязкости η_p они составили уравнение

$$\Lambda_c = \Lambda_s + A \cdot \frac{(1 - C_p)}{\eta_p}$$

о котором установили, что оно действительно для крепких водных растворов NaCl, KCl, NaNO₃ и KNO₃ от концентрации в 1,0 м до насыщенности, при любой температуре в пределах 30 и 55° C. Применяя данные Кемпбелла и сотрудников, на крепких до насыщенности растворах нитратов аммония, серебра и лития, вышеприведенное уравнение дало соответствующие величины. Полученные для промежуточных величин экстраполированием данные хорошо совпадали с экспериментальными величинами. О параметре A показали, что он является функцией температуры и диэлектрической постоянной.

C. V. SURYANARAYANA }
V. K. VENKATESAN } Annamalai University, Annamalainagar, S. India

EXTRACTION METHODS USING AN IMMOBILIZED PHASE, PART II.*

A 200-STEP COUNTERCURRENT DISTRIBUTION APPARATUS WITH AN IMMOBILIZED AQUEOUS PHASE

K. TETTAMANTI and A. USKERT

(Department for Unit Operations, Technical University, Budapest, and Research Institute of the Pharmaceutical Industry, Budapest)

Received April 24, 1958

The Craig apparatus for countercurrent distribution

Countercurrent distribution, as developed by CRAIG [1], is a useful method in the hands of chemists who attempt the isolation of natural organic substances. This method shows outstanding advantages in many respects.

In order to carry out countercurrent distribution processes in a suitable manner, CRAIG himself developed [2] several apparatuses, and, having found them to be very serviceable, many others constructed some apparatuses as well. Beginning with the somewhat primitive equipments consisting of a small number of elements, those with several hundred elements and automatic services were evolved [3, 4]. The theory of CRAIG's countercurrent distribution process, and the description of different types of apparatuses, are presented with full particulars in an excellent monograph by HECKER [5]. However, the equipments known up till now are rather costly, they require glass parts worked with precision, their cleaning is a cumbersome job, and they can be used only in those instances in which no stable emulsions form during operation. In a previous paper [6] we mentioned that sponge made from regenerated cellulose can be used advantageously for the immobilization of the aqueous phase in extraction processes. One of us utilized this idea [7] in the setting up of an apparatus for countercurrent distribution composed of 50 elements, without automation (Fig. 1).

Later on, a variant of this equipment with automatic drive and solvent feed (Fig. 2) was made.

In this communication an automatic equipment with 200 steps is described.

The distribution elements of the 200-step apparatus

The distribution element is a somewhat modified U-tube made of glass (A).

Herein, for the immobilization of the aqueous phase, the sponge-strip (B) pierced by a silver wire (C) to make it rigid, is placed. It is pushed in

* Part I.: Acta Chim. Hung. 16, 379 (1958).

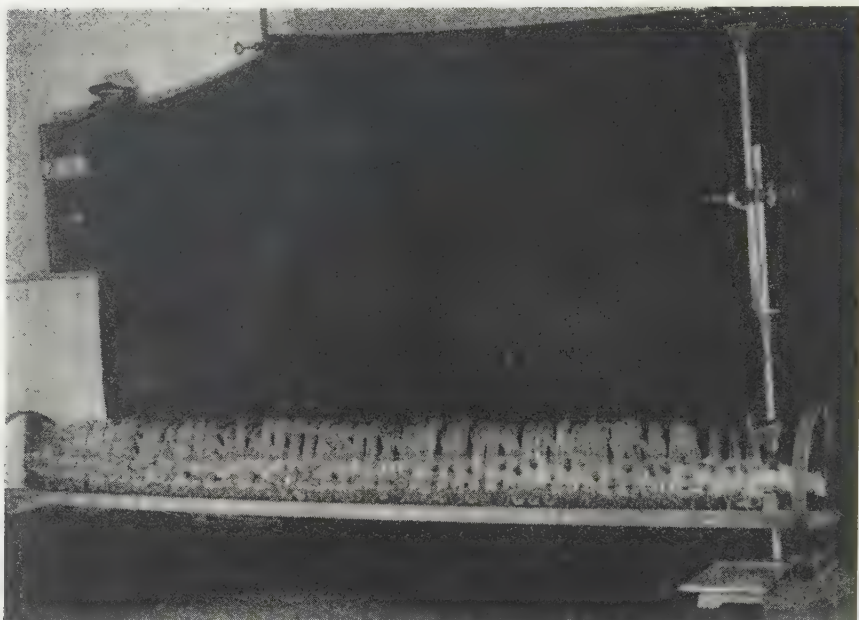


Fig. 1. Countercurrent distribution apparatus, 50 elements

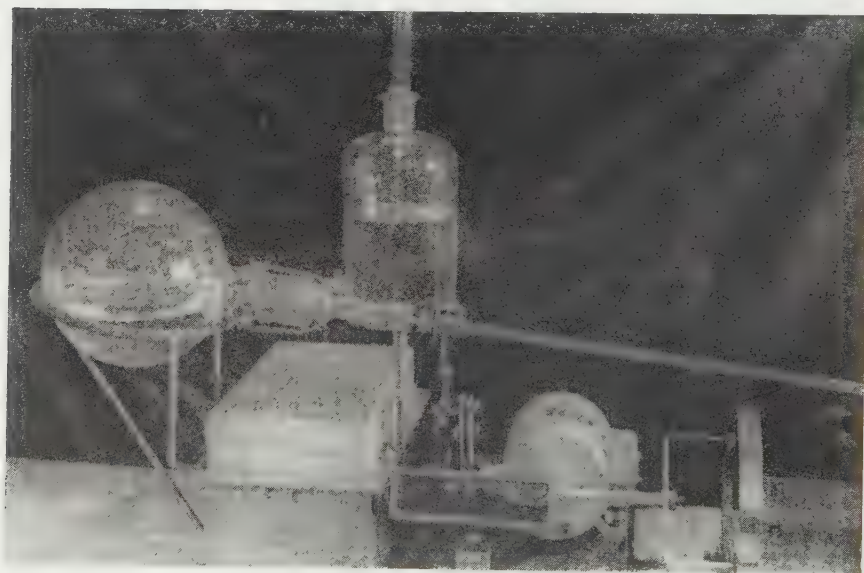


Fig. 2. Automatics for the apparatus with 50 elements

through the opening subsequently closed by a polyethylene stopper (F). At the opening (D), this element is joined by a polyethylene sleeve to the preceding one in the row of elements, and at the opening (E) it is joined in the same way to the next one in the row. This is shown in Fig. 4.

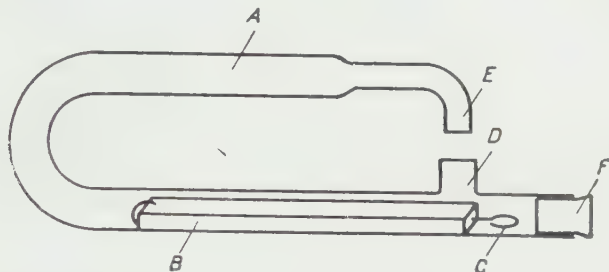


Fig. 3. Distribution element of the 200-step apparatus

For the placing of the distribution elements a double shelf (C) made of aluminium sheeting is used.

This shelf is strongly held together by two steel rings (H) notched on their outer side. Fig. 6. shows how the row of elements is fastened to the shelf.

The cleaning of the apparatus

The notched steel rings are supported by notched rollers on which they freely rotate. Filling the first element of the upper row with fluid and rotating the shelf by 360° , the fluid will pass into the next element.

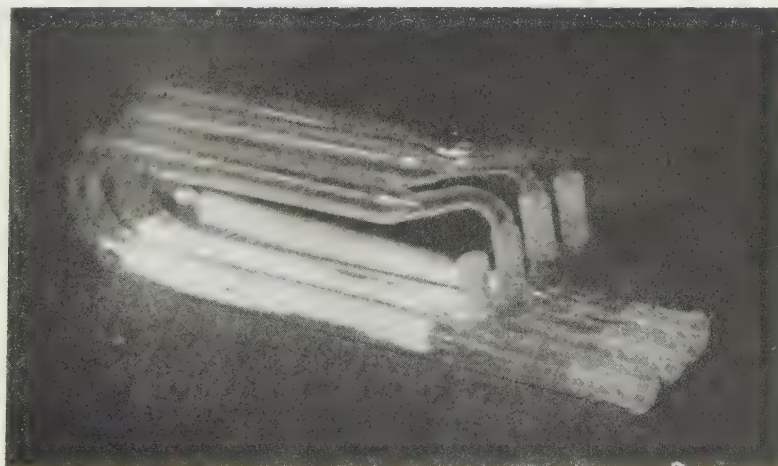


Fig. 4. The method of joining the elements

On the lower row the connecting tubes join an element to its left-hand neighbour and not to its right-hand one as in the upper row (Fig. 9).

On the right hand side of the shelves the two rows are joined together by a transport tube, thus the fluid filled into the left hand first upper element passes, during 200 rotations of the apparatus, through all the



Fig. 5. Aluminium double shelf to carry the distribution elements

elements and emerges from the last one at the left-hand corner of the lower shelf. With a suitable solvent, *e. g.* aqueous ethanol, the apparatus can be flooded and cleaned without dismantling, and dried by sucking air through it.

The placing of the aqueous phase

After cleaning and drying, the polyethylene stoppers (F) are removed and into each element an immobilizing sponge strip is pushed.

These strips can be prepared as follows. From an unpigmented air-dry block of sponge long strips with a cross-section of 0,5 sq. cm. (0,078 sq. in.) are cut with a razor, and these strips are then cut across so that the weight of one piece should be one tenth of the weight of the portion of the fluid that it is expected to immobilize. The single pieces are weighed by an analytical balance and only those are used, the weight of which does not differ by more

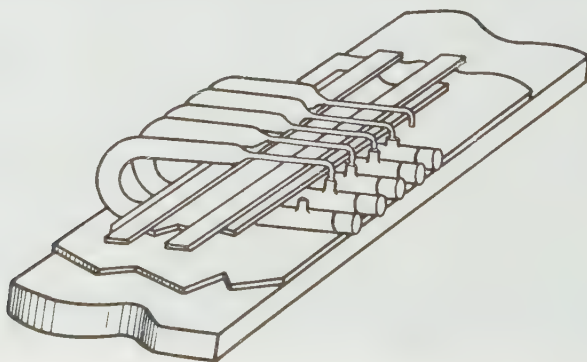


Fig. 6. Fastening of the row of elements on the shelf

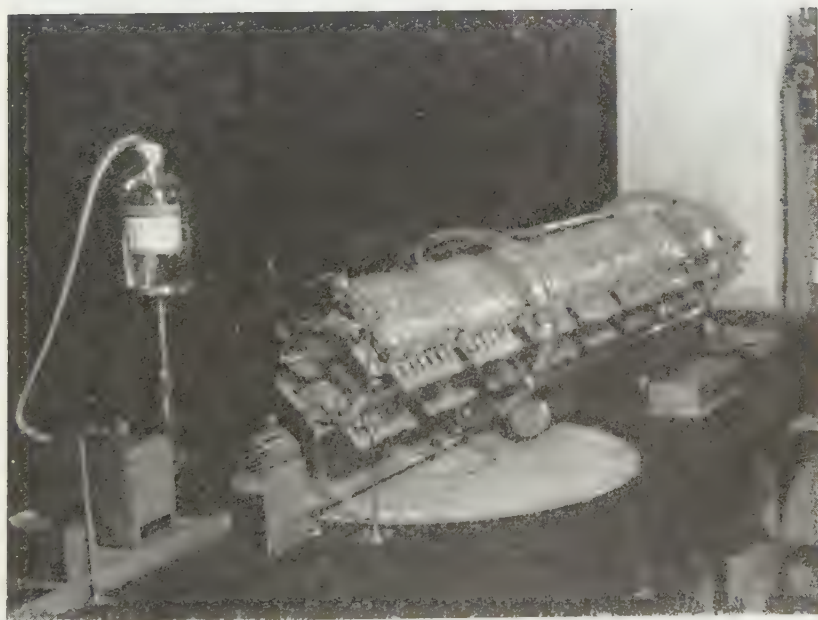


Fig. 7. Front, and side-view of the apparatus

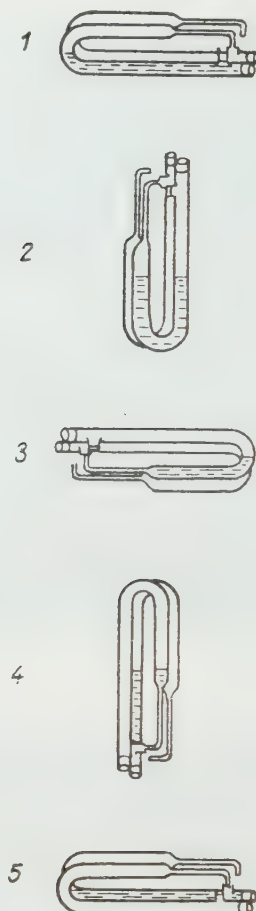


Fig. 8. The passage of the fluid from one element into the next one

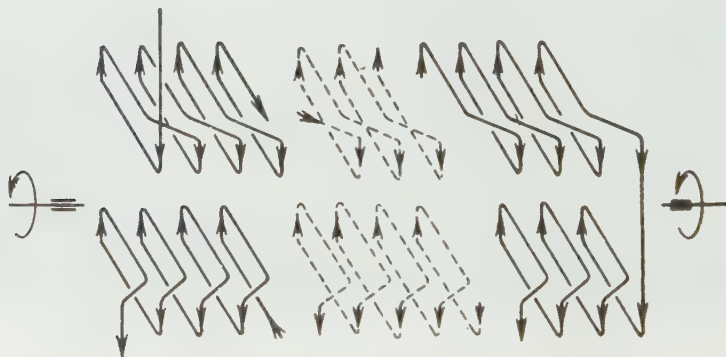


Fig. 9. The travel of the fluid along the elements

than 1% of the desired weight. The pieces with uniform weight are pierced along their longer axis by a steel pin, and in the hole thus formed a length of silver wire (C) is inserted as shown in Fig. 1. The apparatus is turned to the position indicated by n° 2 in Fig. 8, and into every element about twice the quantity of the prepared aqueous phase to be immobilized per element, is filled with a pipet. Now turning the apparatus into position n° 1 of Fig. 8, the sponges are saturated with the fluid by gently rocking the shelves. This

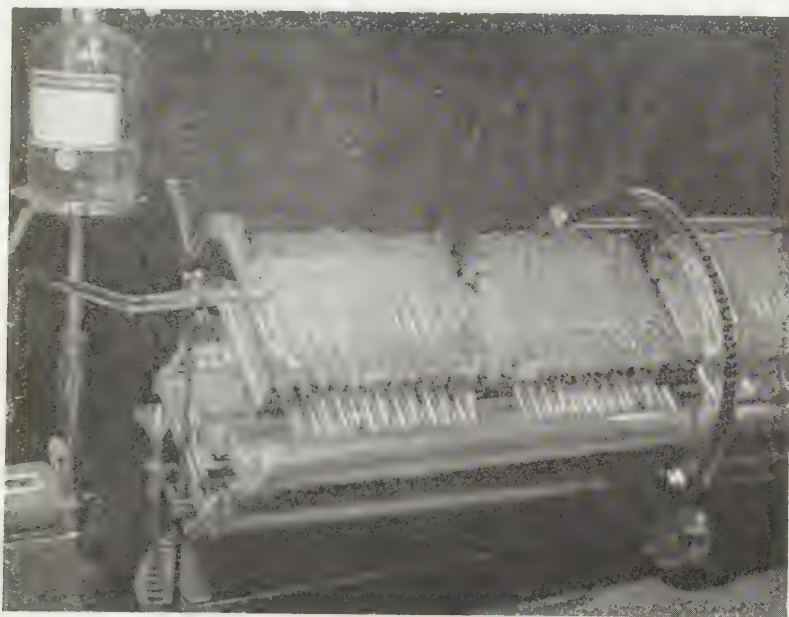


Fig. 10. Application of the aluminium trough

done, an aluminium trough is placed in the manner shown on Fig. 10 under the stoppered ends of the elements, and, having removed the stoppers, the apparatus is turned into position n° 4. The excess liquid is allowed to drain off, this takes about half an hour. Having turned back the apparatus into its starting position n° 1, the stoppers are put back, and therewith the apparatus is ready for operation.

The countercurrent distribution operation

In tentative experiments a suitable solvent pair having been selected, and the respective volumes per element of the mobile and immobilized phase having been established, the sponge strips of dimensions accordingly selected are put into place and are saturated with the phase to be immobilized, as described above. The first (marked 0) element is filled with the appropriate

volume of the mobile phase. This volume, by a full turn of the apparatus, is transferred into element 1 and element 0 is filled up with the solvent as before. By repeating this procedure twenty times, the first twenty elements will be filled with the mobile phase. This first portion of the mobile phase moves in front of the substance to be investigated, its vapours saturate the atmosphere of the apparatus, and it eventually indicates leaks, etc.

After one more turn, the substance to be fractionated is filled into element 0. This substance is generally dissolved in a portion of the mobile solvent. The shelves are rocked for a fixed time (say 4 or 6 minutes) to allow distribution equilibrium to become established.

With a full turn of the shelves the mobile phases are then moved along, and another portion of the solvent is filled into element 0. This is followed by the establishing of equilibrium, then by a full turn, etc., till the required steps are completed, quite in the manner of working with a CRAIG apparatus without the immobilized phase.

Re-cycling procedure, and single withdrawal

The conducting to element 0 of the mobile solvent about to leave the apparatus, or the collection of it are equally feasible, so that it will be described later in the section of automation.

Analytical control

The result of fractionation with CRAIG's method is given, as known, by the analytical determination of the fraction of the solute, $T_{n,r}$ of the single steps. For the investigation of the $T_{n,r}$ -values a somewhat modified procedure is required when working with an apparatus fitted with an immobilized phase. Provided that by changing the pH of the aqueous phase the substance under investigation passes quantitatively into the organic phase, the procedure remains the same as with a classical apparatus. Into the elements to be assayed as much of an acid or base is pipetted as is necessary for the establishment of the requisite acidity. Then the decanted organic phase holds the total fraction of the solute, and this can be determined by photometry, evaporation, volumetry, or any other analytical operation. Should this transference through change of pH be impossible, the sponge strip is taken out with a tweezer, put into a test tube with a ground-glass stopper, and the organic phase decanted thereto. Then a suitable solvent, *e. g.* ethanol, acetone, etc., is added till the organic and aqueous phase form a homogenous mixture. The volume of the organic phase, of the immobilized, aqueous phase, and of the solvent added, being known, the fraction of the solute can be determined from an aliquot part of the homogeneous mixture by chemical analysis. After



Fig. 11. Decanting of the organic phase into the test tube which holds the sponge strip

the removal of the fractions the apparatus is cleaned with ethanol, dried with air, as described above. The sponge strips are cleaned by soaking in running water, afterwards immersed in ethanol, and finally dried in an oven at 50—60°C.

The plotting of the distribution curve

Fractions of the solute *vs.* step ordinals are plotted on a graph. In the construction of theoretical distribution curves the simplified calculation introduced by DITTER and LUCK [8] were very useful.

Automation

(The automation of the process is the work of B. SÁNDOR, K. AGGTELEKY, S. NAGY and G. SZABÓ.)

The automatic process performs the following operations :



Fig. 12. Device for the automatic dosage of the solvent



Fig. 13. Re-cycling of the mobile phase

1. *Dosage of the organic solvent.* When in the course of a turn the funnel annealed to the 0th element arrives under the mouthpiece of the delivery tube, an impulse is given to the device which moves an all-glass piston pump with an adjustable stroke (Fig. 12).

Out of the storage flask (marked Po on Fig. 12) a predetermined volume of the solvent is delivered into the 0th element.

2. *The realization of the distribution equilibrium.* The automatic device can be adjusted to rock the shelves for 4 or 6 minutes during which time the solvent flushes the cavities of the sponge 146 times, so that the distribution equilibrium is fully attained.

3. *Transport of the mobile phase.* After 146 swingings the automaton slowly turns the shelves on the cog-wheel rings, during which revolution the organic solvent-portions move one step forward as indicated by the scheme on Fig. 8. One turn being completed, the rocking of the shelves is automatically started again.

4. *Counting.* The revolutions of the shelves, *i. e.* the steps performed are registered by a mechanical counter.

5. *Re-cycling.* Should this be required, element 199 can be connected up to the funnel of element 0 with the help of a piece of glass tubing shown on Fig. 13.

Thus with every revolution the mobile phase flows from element 199 into element 0. Since during the time necessary for the 200 revolutions part of the solvent evaporates through the joints, the re-cycle tube is placed in such a way that the delivery tube can be used as well, and thus loss of solvent can be made up at the same time. The extent of solvent loss must be found by experiment and the stroke of the delivery pump adjusted accordingly. Fig. 14 shows the simultaneous operation of the dosage and re-cycle device.

5. *Single withdrawal.* In experiments with single withdrawal, *i. e.* when the re-cycle tube is not used, the organic phase flows from element 200, through a glass tube to be seen on Fig. 15 into a funnel and therefrom into a test tube held by the disk of the fraction collector. After every turn of the shelves a new test tube is brought under the funnel by the collector disk.

Test run

At the Conference for Organic Chemistry, Debrecen, 1953, one of us reported [7] on the partial separation of the genuine A, B, and C lanatoside-glycosides of *Digitalis lanata*.

This separation was carried out in a 50-step apparatus with an immobilized aqueous phase (Fig. 1). To study the performance of our 200-step automatic apparatus the same subject was chosen

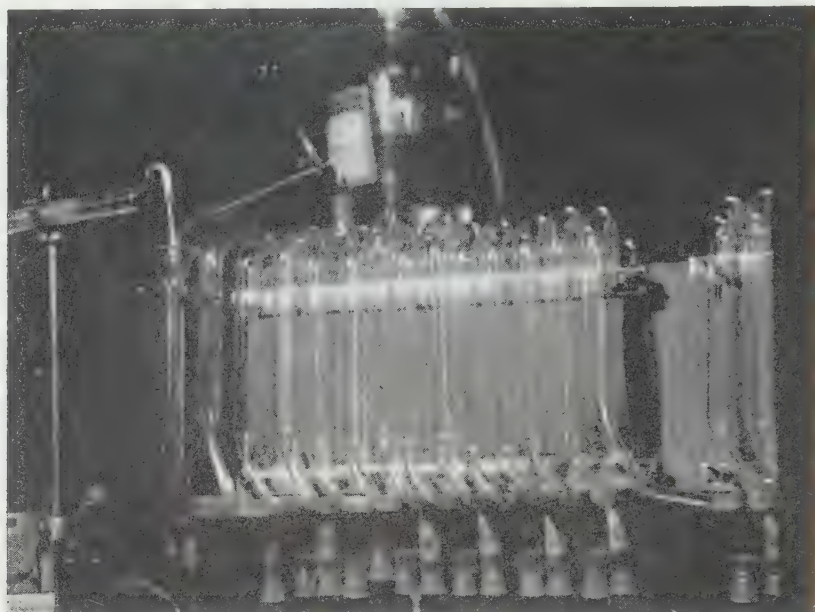


Fig. 14. Re-cycle and dosage in simultaneous operation



Fig. 15. Route of the solvent from element 200 to the fraction collector

The substance to be investigated: a compound sample of total genuine *Digitalis lanata* glycosides

Quantity: 107,3 mg

Immobilized aqueous phase: 1000 ml water + 340 ml i-propanol

Immobilizing substance: a 300 ± 1 mg —piece of Viscosa sponge per element
(= 3 ml aqueous phase)

Mobile phase: 1000 ml benzene + 200 ml i-propanol

Solvent dose: 6 ml each.

After 200 extraction steps the phases of every fourth element were homogenized by the addition of 10 ml of ethanol, making 23 ml of homogeneous solution. 10 ml of this solution was evaporated till dry, and using the Soós method [9], $T_{n,r}$ -values were established. The values thus found were plotted, and the quantities of the components calculated as suggested by DITTER and LUCK [8].

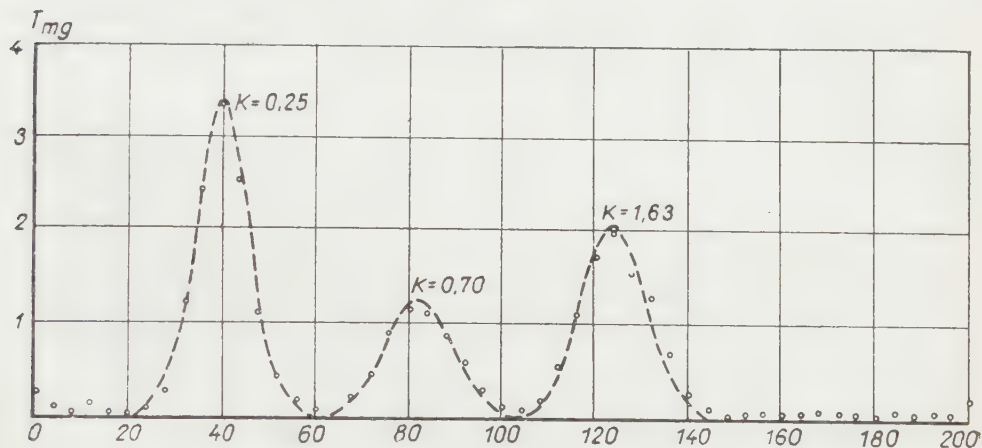


Fig. 16. Resolution of a mixed crystal of A, B, C-lanatosides into its components

Comparison of the Craig technique without and with an immobilized phase

The advantage of the apparatus holding an immobilized phase consists in that the use of more simple elements and operation methods is made possible.

It can be used when the substance under investigation forms a stable emulsion with the solvent pair to be applied. A system composed of immiscible solvents having equal densities (benzylalcohol — water, aqueous methanol — benzene, etc.) can also be used.

Its disadvantage is that owing to the phenomena of retention [6] the efficiency of the apparatus is lower than that of an apparatus with an equal number of elements but without an immobilized phase, when the extraction coefficient of the substances is greater than 2. In practice it is generally possible to find a solvent pair in which the extraction coefficient of the substances of interest is smaller than 2.

Experimental data

Quantity taken: 107,3 mg of mixed crystals of lanatosides A, B, C

Ordinals (r)	$T_{n,r}$ (mg)	Quantity of com- ponents calculated as per [8]
0	0,24	<div> <div>20—60</div> <div>lanatoside C</div> <div>47,5 mg (44 %)</div> </div>
4	0,09	
8	0,03	
12	0,12	
16	0,04	
20	0,03	
24	0,12	
28	0,29	
32	1,23	
36	2,46	
40	3,39	<div> <div>61—104</div> <div>lanatoside B</div> <div>23,0 mg (21 %)</div> </div>
44	2,57	
48	1,14	
52	0,44	
56	1,18	
60	0,06	
64	0,00	
68	0,22	
72	0,47	
76	0,91	
80	1,17	<div> <div>105—144</div> <div>lanatoside A</div> <div>36,1 mg (34 %)</div> </div>
84	1,11	
88	0,88	
92	0,61	
96	0,29	
100	0,12	
104	0,09	
108	0,18	
112	0,56	
116	1,14	
120	1,75	
124	2,00	
128	1,55	
132	1,31	
136	0,70	
140	0,26	
144	0,12	
148	0,00	
152	0,03	
156	0,06	
160	0,03	

SUMMARY

Some sources of error of the classical CRAIG method, mainly the formation of a stable emulsion having been eliminated by the use of an "immobilized" phase [6], the scope of applicability of this method could be considerably extended. After successful preliminary tests a fully automatic 200-step apparatus was constructed.

The U-shaped glass-tube distribution elements are placed on a double shelf made of aluminium sheeting. These elements are joined and stoppered by polyethylene-tubes, and stoppers, respectively. The establishing of distribution equilibrium, the transport of the mobile solvent, and the dosage of fresh solvent after each step, are automatically performed. The solvent leaving the apparatus is collected stepwise by an automatic fraction collector, the steps being automatically counted. The performance of the apparatus has been tested by carrying out the fractionation of lanatoside glycosides; these results are presented.

A critical comparison of the classical method with the present one shows that the resolving power of the latter might be smaller owing to "retention" as defined in an earlier paper [6]. Nevertheless, by a careful selection of the experimental conditions this effect can be reduced to such a low level, as not to detract from the usefulness of the new method.

LITERATURE

1. L. C. CRAIG: J. biol. Chem. **155**, 519 (1944).
2. L. C. CRAIG: Anal. Chem. **22**, 1346 (1950).
3. L. C. CRAIG, W. HAUSMANN, E. H. ABRENS JR., E. J. HARFENIST: Anal. Chem. **23**, 1326 (1951).
4. F. A. v. METZSCH: Chem. Ing. Tech. **25**, 66 (1953).
5. E. HECKER: Verteilungsverfahren im Laboratorium (Verlag Chemie, Weinheim) 1955.
6. K. TETTAMANTI, A. USKERT: Acta Chim. Hung. **16**, 379 (1958).
7. A. USKERT: Vegyip. Kutató Int. Közl. **4**, 166 (1954).
8. W. DITTER, W. LUCK: Chem. Ing. Tech. **28**, 94 (1956).
9. L. Soós: Sci. Pharm. **16**, 29 (1948).

ÜBER EIN EXTRAKTIONSVERFAHREN MIT FIXPHASE, II.

Ein 200-stufiger automatischer Fraktionier-Verteilungsapparat mit fixierten wäßrigen Phase

K. TETTAMANTI und A. USKERT

(Lehrstuhl für Verfahrenstechnik der Technischen Universität, Budapest, und Forschungsinstitut für die pharmazeutische Industrie, Budapest)

Eingegangen 24. April, 1958

Zusammenfassung

Verfasser verbreiteten in beträchtlichen Maße das Anwendungsgebiet der klassischen CRAIGschen Methode durch Beseitigung einiger Fehlerquellen, hauptsächlich aber durch die Beseitigung der Bildung von dauernden Emulsionen mit Hilfe der "Fixphase" [6]. Nach erfolgreichen Vorversuchen wurde ein 200-stufiger, vollkommen automatischer Apparat entwickelt.

Die U-förmigen, gläsernen Verteilungselemente befinden sich auf einem doppelten Aluminiumgestell. Bei dem Verschliessen bzw. Verbinden der Elemente benützt man Bestandteile aus Polyäthylen. Das Verteilungsgleichgewicht wird automatisch eingestellt, die Fortleitung des mobilen Lösungsmittels bzw. die Einleitung von frischem Lösungsmittel nach jeder Stufe erfolgt auch automatisch. Das den Apparat verlassende Lösungsmittel wird durch einen automatischen Fraktionssammler empfangen, und die beendeten Stufen auch automatisch gezählt. Der Apparat ist zu verschiedenen Recyclisationsoperationen ebenfalls anwendbar. Die Brauchbarkeit des Apparates wird von den Verfassern durch einen praktischen Beispiel, die Fraktionierung der Lanatosid-Glykosiden dargestellt.

Aus der kritischen Vergleich des klassischen CRAIGschen Verfahrens mit der von den Verfassern entwickelten neuen Methode kommt es klar hervor, daß man die von der in einer früheren Abhandlung [6] behandelten Retentionserscheinung hervorgerufenen verminderten Wirkung auf die Verteilungsfähigkeit in meisten Fällen durch eine entsprechende Wahl der Versuchsbedingungen vollkommen beseitigen kann. So bietet die neue Methode alle in der Einleitung beschriebenen Vorteile ohne wesentlichen Nachteilen.

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ ОПЕРАЦИИ С НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗОЙ, II.

Автоматический фракционирующий распределительный прибор с неподвижной водной фазой и 200 ступенями

К. ТЕТТАМАНТИ и А. УШКЕРТ

(Технический Университет, г. Будапешт, и Исследовательский институт фармацевтической промышленности, г. Будапешт)

Поступило 24. апреля 1958 г.

Резюме

Устранив несколько источников ошибок классического приема Крайга, т. е. в основном образование прочной эмульсии при применении «неподвижной фазы» [6], авторам удалось в значительной степени расширить область применения данного метода. В результате успешных предварительных опытов построили совершенно автоматический прибор с 200 ступенями.

Изготовленные из стекла U-образные распределительные элементы расположены на двойной алюминиевой полке. Их соединение и закупоривание осуществлено применением полиэтилена. Установка равновесия распределения, транспорт подвижного растворителя и подача свежего растворителя после каждой ступени осуществляются автоматически. Выступающий из прибора растворитель собирается автоматическим собирателем, а сделанные ступени прибор считает также автоматически. С помощью прибора можно проводить также и рециклизационные операции. Применением прибора авторы демонстрируют на примере фракционирования ланатозидных глюкозидов.

Критическое сравнение классического и описанного в настоящей работе приема показывает, что снижающее разрежающую способность явление ретенции, упомянутой в предварительном сообщении [6], в большинстве случаев можно устранить правильным подбором экспериментальных условий. Таким образом, новый метод без значительного ущерба предоставляет преимущества, упомянутые в вводной части работы.

Prof. Károly TETTAMANTI, Budapest, XI., Műegyetem,
Andor USKERT, Budapest, VII., Rottenbiller u. 26.

BEITRÄGE ZUR ANALYTIK DER ALDEHYDE, I.

UNMITTELBARE JODOMETRISCHE BESTIMMUNG DES FORMALDEHYDS UND DES ACETALDEHYDS ÜBER α -OXY- SULFONATE (ALDEHYDBISULFITE)

E. SCHULEK und L. MAROS

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 29. April 1958

Bekanntlich reagieren Aldehyde mit schwefliger Säure unter Bildung von α -Oxysulfonaten [1]. Auf Grund der Beobachtung, daß diese Verbindungen durch Jod in saurer Lösung nicht oxydierbar sind, entwickelte RIPPER [2] zur Bestimmung des Formaldehyds und Acetaldehyds eine, auf Rücktitration des im Überschuß angewandten Bisulfits fußende Methode. Bei diesem Verfahren läßt man das Aldehyd mit einer bekannten Menge Natriumbisulfit bzw. schweflige Säure reagieren, deren Überschuß nach einer gewissen Wartezeit mit Jodlösung zurückgemessen wird. Nach Vorschlag von PARKINSON und WAGNER [3] wird die überschüssige schweflige Säure mit dem bekannten indirekten jodometrischen Verfahren zurücktitriert.

Die beschriebenen indirekten Verfahren sind allerdings mit einem von dem gelösten Luftsauerstoff bedingten Nachteil belastet. Dieser ist besonders deshalb zu befürchten, da die Reaktion zwischen Aldehyd und schweflige Säure eine Zeitreaktion ist und somit die Lösung, d. h. die schweflige Säure eine längere Zeit der oxydierenden Wirkung des Luftsauerstoffes ausgesetzt ist. Ein anderer Nachteil dieses Verfahrens ist, daß man zur Ausführung zweierlei Meßlösungen benötigt, deren Wirkungswert vor jeder Messung ermittelt werden muß.

Nach TOMODA [4] wird diesen Nachteilen bei der Bestimmung von Acetaldehyd auf folgende Weise vorgebeugt. Nach Kondensation des Aldehyds mit schwefliger Säure wird deren Überschuß mit 0,1n Jodlösung entfernt und die Flüssigkeit mit KHCO_3 schwach alkalisch gemacht (pH 8), sodann die, durch die Zersetzung des Acetaldehydbisulfits freiwerdende schweflige Säure mit 0,1n Jodlösung titriert. Dieses Verfahren wurde auch von anderen Autoren [5] zur Bestimmung von anderen Aldehyden adaptiert.

Die Grundbedingung der Aldehydbestimmungen mit Hilfe von Bisulfit ist die entsprechende Stabilität der Aldehydbisulfite. Nach den Untersuchungen von KERP [6] läßt sich die Zersetzung der Aldehydbisulfite mit folgender Gleichung ausdrücken



Die Dissoziationskonstante K der umkehrbaren Reaktion nach Gleichung (1) beträgt im Falle von Formaldehydbisulfit $1,2 \cdot 10^{-7}$, im Falle von Acetaldehydbisulfit ist dagegen $K = 2,26 \cdot 10^{-6}$. Die Stabilität dieser Verbindungen wird von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung in entscheidender Weise beeinflusst. In alkalischer, sowie in stark saurer Lösung wird die Reaktion stark nach rechts verschoben. Die erwähnten Bisulfite besitzen die größte Stabilität im pH-Intervall 2—5. Unserer Untersuchungen gemäß ist die Zersetzung des Formaldehydbisulfits und des Acetaldehydbisulfits in essigsaurer Lösung eine äußerst langsame Reaktion. So bleiben z. B. 10 ml einer 0,1m Lösung Formaldehydbisulfit mit Stärkelösung versetzt in Anwesenheit eines Tropfens (0,03 ml) einer 0,1n Jodlösung länger als 10 Minuten stark blau. Unter ähnlichen Umständen bleibt eine Lösung von Acetaldehydbisulfit länger als 5 Minuten stark blau.

Wie schon erwähnt, ist die Reaktion zwischen Aldehyd und schwefliger Säure eine Zeitreaktion. Um eine vollständige Kondensation der Aldehyde zu erreichen, wird von den Autoren eine verschieden lange Wartezeit vorgeschrieben. Die Reaktion kann jedoch durch Anwendung eines größeren Überschusses an schwefliger Säure beschleunigt werden. Unseren Untersuchungen gemäß ist bei Gegenwart einer doppelten Menge schwefliger Säure eine Wartezeit von 10 Minuten im Falle von Formaldehyd, bzw. eine von 20 Minuten im Falle von Acetaldehyd schon genügend.

In früheren Mitteilungen [7, 8] haben wir bereits zur Bestimmung von Formaldehydbisulfit und von einigen Methansulfonsäurederivaten, Methoden vorgeschlagen, nach deren Grundprinzip der durch Spaltung der erwähnten Verbindungen entstandene Formaldehyd in alkalischer Lösung mit Kaliumcyanid als Glykolsäurenitril gebunden, sodann das zweite Spaltungsprodukt, das Sulfit nach Ansäuern mit Jodlösung titriert wird. Um den störenden Einfluß des Luftsauerstoffes zu beseitigen, wird die Lösung mit einer Pentanschicht bedeckt. Die nach diesem Prinzip ausgeführte Sulfittitration eröffnete den Weg zur Aldehydbestimmung über Aldehydbisulfite.

Die Aldehydbestimmung durch Aldehydbisulfite bietet zahlreiche Vorteile. Da kein Sulfitüberschuß ermittelt wird, erübrigt sich die Anwendung einer Sulfit-Meßlösung. Die Bestimmung wird durch den Luftsauerstoff nicht gestört, da die Reaktionsflüssigkeit durch eine Pentanschicht vor Luft abgesperrt bzw. der ursprünglich gelöste Luftsauerstoff durch den reichlichen Sulfitüberschuß gebunden wird. Ebenso stören andere Oxydationsmittel die Bestimmung nicht, weil sie durch den Sulfitüberschuß ebenfalls reduziert werden. Die störende Wirkung der mit Jod oxydierbaren Verbindungen wird bei dieser Arbeitsweise auch behoben.

Nach Beseitigung des Sulfitüberschusses mittels Jod wird die Zerlegung des Aldehydbisulfits mittels Cyanid vorgenommen. Formaldehydbisulfit und Acetaldehydbisulfit werden in alkalischer Lösung durch Kaliumcyanid gemäß

der Gleichung



zerlegt. Bei dieser Reaktion entsteht neben Glykolsäure- bzw. Milchsäurenitril Sulfid, das nach entsprechender Ansäuerung mit einer Jodlösung unmittelbar titriert werden kann. Bei der unmittelbaren Titration der schwefligen Säure besteht die Gefahr eines Verlustes an Schwefeldioxyd. Es wird daher im allgemeinen ein indirektes Verfahren empfohlen, welches auf dem Zurückmessen einer im Überschuß angewandten Jodlösung fußt. Unseren Erfahrungen gemäß kann das Entweichen des Schwefeldioxyds durch eine Pentanschicht verhindert werden. Nach Zerlegung des Aldehydbisulfits kann somit die unmittelbare Titration der schwefligen Säure mit großer Genauigkeit durchgeführt werden.

Es wurde versucht, Hydroxylamin statt Kaliumcyanid zur Zerlegung anzuwenden. Nach unseren Erfahrungen ist jedoch das Hydroxylamin weniger geeignet das Formaldehyd- bzw. Acetaldehydbisulfid in alkalischer Lösung quantitativ zu zersetzen.

Bei der Bestimmung des Formaldehyds und Acetaldehyds wurde die Lösung des Aldehyds mit einer Natriumsulfidlösung vermengt, sodann in Gegenwart von Methylrot als Indikator mit Essigsäure angesäuert. Nun wurde das Reaktionsgemisch mit einer Pentanschicht bedeckt. Nach einer bestimmten Wartezeit wurde der Sulfidüberschuß mit Jodlösung beseitigt, indem man die Lösung in Anwesenheit von Stärkelösung als Indikator erst mit einer konzentrierteren (5%), sodann aus einer Bürette mit 0,1n Jodlösung bis zum Erscheinen der blauen Farbe titrierte. Die Lösung wurde nach der Titration alkalisch gemacht und mit Kaliumcyanid versetzt, nach bestimmter Wartezeit mit Salzsäure angesäuert und die freiwerdende, mit dem Aldehyd äquivalente schweflige Säure mit 0,1n Jodlösung titriert. Obwohl die Pentanschicht das Entweichen des Schwefeldioxyds aus der Lösung verhindert, ist diese Titration mit gewisser Vorsicht, ohne stark zu schütteln, durchzuführen.

Nach unseren vergleichenden Versuchen sind die Ergebnisse der mit dem in Vorschlag gebrachten Bisulfid-Cyanid-Verfahren durchgeführten Formaldehydbestimmungen in guter Übereinstimmung mit den, nach der Cyanidmethode von SCHULEK [9] bzw. nach dem Hypojoditverfahren von ROMIJN [10] ermittelten Werten (siehe Tabelle II). Die Ergebnisse der Acetaldehydbestimmung stimmten auch mit den, durch die Hydroxylaminhydrochloridmethode gewonnenen Werten [11] gut überein (siehe Tabelle IV).

Beschreibung des Verfahrens

Reagenzien

0,1n Jodlösung,
5%ige Jodlösung,
5%ige Natriumsulfitlösung,
20%ige Kaliumcyanidlösung,
20%ige Natriumhydroxydlösung,
20%ige Salzsäure,
10%ige Essigsäure,
1%ige Stärkelösung, mit 0,1% Salicylsäure abgebaut bzw. konserviert,
0,2%ige äthanolische Methylrotlösung,
Pentan.

Arbeitsverfahren :

0,4—0,5 g (ungefähr 35%ige) Formaldehydlösung bzw. 0,2—0,25 g Acetaldehyd werden mit 0,1 mg Genauigkeit gewogen* mit Wasser in einen 100 ml Meßkolben gespült und bis zur Marke aufgefüllt. Nach Umschütteln wird ein 10,00 ml Anteil dieser Lösung in einen mit Glasstopfen versehenen Erlenmeyerkolben überführt, mit 3 ml Natriumsulfitlösung versetzt, sodann in Anwesenheit von einem Tropfen Methylrot mit Essigsäure neutralisiert, nachfolgend mit weiterer 1 ml Essigsäure angesäuert. Die Wände des Kolbens werden mit wenig destilliertem Wasser nachgespült, dann 5 ml Pentan auf die Oberfläche der Lösung gegossen. Nach einer Wartezeit (im Falle von Formaldehyd) von 10 Minuten bzw. (im Falle von Acetaldehyd) von 20 Minuten wird die Lösung mit weiteren 2 ml Essigsäure angesäuert, 10 Tropfen einer Stärkelösung zugegeben, der Sulfitüberschuß durch Zugabe einer 5%igen Jodlösung beseitigt, sodann mit einer 0,1n Jodlösung aus einer Bürette bis zum Erscheinen der blauen Farbe genau titriert. Der Kolben wird verschlossen, die Lösung durchgeschüttelt und die Farbe — wenn nötig — durch Zugabe von 1—2 Tropfen Jodlösung wieder auf blau eingestellt. Nachdem die Pentanschicht wieder kontinuierlich erschien, werden 3 ml Natriumhydroxydlösung und 2 ml Kaliumcyanidlösung der Lösung zugefügt, nach einer Wartezeit von 3 Minuten mit Salzsäure neutralisiert, sodann mit 1 ml Salzsäure angesäuert unter langsamen Rühren mit 0,1n Jodlösung titriert. Nachdem der Endpunkt erreicht ist, wird der Kolben verschlossen und die Lösung durchgeschüttelt.

Die Menge der verbrauchten 0,1n Jodlösung ist der Menge des anwesenden Formaldehyds bzw. Acetaldehyds proportional.

Das Äquivalentgewicht des Formaldehyds beträgt bei dieser Bestimmung 15,015 (die Hälfte des Molgewichtes), während jenes vom Acetaldehyd 22,025 ist (auch die Hälfte des Molgewichtes).

Die Meßergebnisse sind in Tabellen I und III zusammengefaßt.

* Bei der Einwaage des Acetaldehyds wird zuerst das Meßgläschen mit 20 ml destillierten Wasser gewogen und der Acetaldehyd (ungefähr 0,2 ml) mit einer Pipette dem Wasser zugegeben.

Tabelle I

Konzentration der Formalde- hyd-Lösung g CH_2O -Lös. (34,6%) / 100 ml	Volum der angewand- ten Lösung ml	Verbraucht 0,1n Jod-lösung ml		Gefunden CH_2O	
		einzeln	Mittelwert	mg	%
0,4731	10,06	10,97 10,95 10,96	10,96	16,46	34,6
	5,04	5,47 5,49 5,49	5,49	8,24	34,6
	1,99	2,18 2,19 2,18	2,18	3,27	34,8
	1,00	1,08 1,09 1,10	1,09	1,64	34,6

Tabelle II

Zur Formaldehyd- stimmung angewandte Methode	$\text{CH}_2\text{O}\%$			Mittelwert
	1*	2*	3*	
Cyanidmethode (0,1n) nach SCHULEK	38,03	38,10	37,94	38,02
Hypoioditmethode (0,1n) nach ROMIJN	—	—	38,98	38,98
Jodometrisches Verfahren (Bisulfit-Cyanid- Methode) (0,1n)	38,51	38,70	38,63	38,61

* Die Kolonnen 1, 2, 3 zeigen die Mittelwerte von je 3 Messungen aus denselben Stamm-
lösungen.

Tabelle III

Konzentration der Acetaldehyd- lösung g CH_3CHO / 100 ml	Volum der angewand- ten Lösung ml	Verbraucht 0,1n Jodlösung ml		Gefunden CH_3CHO	
		einzeln	M.-Wert	mg	%
0,2168	10,06	9,48 9,46 9,47	9,47	20,86	95,6
	5,04	4,74 4,75 4,74	4,74	10,44	95,5
	1,99	1,86 1,88 1,87	1,87	4,12	95,5

Tabelle IV

Zur Bestimmung des Acetaldehyds ange- wandtes Verfahren	CH ₃ CHO%*	
	1	2
Acidimetrische Hydroxylamin-hydro- chlorid-Methode (0,5m)	97,1	97,4
Jodometrisches Bisulfit-Cyanid-Ver- fahren (0,1n)	97,0	—

* Eine bei 21,2 bis 22,0 C° abdestillierte Fraktion eines Handelspräparates.

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser bringen ein neues, jodometrisches Verfahren zur direkten Bestimmung von Formaldehyd bzw. Acetaldehyd in Vorschlag. Die Aldehyde werden zuerst mit schwefliger Säure in α -Oxysulfonate (Aldehydbisulfite) umgewandelt. Nach Entfernen des überschüssigen Sulfits mittels 0,1n Jodlösung in Gegenwart von Stärkelösung als Indikator, werden die Aldehydbisulfite in leicht alkalischer Lösung durch Anwendung von Kaliumcyanid wieder zerlegt. Im Laufe dieser Reaktion entsteht neben Oxysäurenitrilen (die dann leicht in Oxy-säuren und Ammoniak hydrolysieren), freies Sulfit, das sich nach leichtem Ansäuern, jodo-metrisch direkt titrieren läßt. Der störende Einfluß des Luftsauerstoffes läßt sich durch Anwendung einer Pentanschicht leicht beheben.

LITERATUR

1. F. RASCHIG: Ber. **59**, 859 (1926).
2. M. RIPPER: Monatsh. **21**, 1079 (1900).
3. A. E. PARKINSON, E. C. WAGNER: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **6**, 433 (1934).
4. Y. TOMODA: J. Soc. Chem. Ind. Japan **30**, 747 (1927).
5. J. MITCHELL, I. M. KOLTHOFF, E. S. PROSKAUER, A. WEISBERGER: Organic Analysis, Vol. 1 (Interscience Publ. Inc., New York) 1953.
6. W. KERP: Arb. kais. Gesundh. **21**, 180 (1904); Chem. Zbl. **1904**, II, 57.
7. L. MAROS: Magyar Kém. Foly. **64**, 41 (1958).
8. E. SCHULEK, L. MAROS: Acta Pharm. Hung. **27**, 337 (1957); Anal. Chim. Acta **19**, 4 (1958).
9. E. SCHULEK: Ber. **68**, 732 (1925);
K. H. BAUER: Die organische Analyse, 2. Aufl. (Akad. Verlag, Leipzig), 1950. S. 218
10. G. ROMIJN: Z. anal. Chem. **36**, 18 (1897);
K. H. BAUER: Die organische Analyse, 2. Aufl. (Akad. Verlag, Leipzig) 1950. S. 216.
11. W. M. D. BRYANT, D. M. SMITH: J. Am. Chem. Soc. **57**, 57 (1935);
S. SIGGIA: Quantitative Organic Analysis via Functional Groups, 2nd Ed. (John Wiley and Sons, New York), 1954. S. 28.

CONTRIBUTIONS TO THE ANALYSIS OF ALDEHYDES, I.

Iodometric determination of formaldehyde and acetaldehyde through α -oxy sulphonates (aldehyde-bisulphites)

E. SCHULEK and L. MAROS

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, L. Eötvös University, Budapest)

Received April 29, 1958

Summary

A iodometric determination based on direct weighing has been evolved by the authors for the determination of formaldehyde and acetaldehyde. By the suggested method, aldehydes are first converted with hydrogen sulphite into α -oxy sulphonates (aldehyde bisulphites), then the excess of hydrogen sulphite removed and oxy sulphonates reacted in an alkaline me-

dium by potassium cyanide. In the course of this reaction, besides oxy acid nitriles also sulphite forms which latter can directly be titrated with an iodine solution, on acidifying the liquid. A pentane layer is transferred to the surface of the liquid to eliminate the interfering action of air oxygen and to inhibit the evolution of sulphur dioxide.

The evolved method makes possible the iodometric determination of aldehydes in the presence of oxidizing or reducing agents.

The error limit of the method ranges $\pm 0,2\%$.

ДАННЫЕ К АНАЛИТИКЕ АЛЬДЕГИДОВ, I.

Иодометрическое определение муравьиного и уксусного альдегидов через α -оксисульфонаты (альдегидбисульфиты).

Э. ШУЛЕК и Л. МАРОШ

(Институт неорганической и аналитической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт)

Поступило 29. апреля 1958 г.

Резюме

Авторы разработали иодометрический метод для определения муравьиного и уксусного альдегидов, основывающийся на непосредственном измерении. В процессе определения альдегиды превращают с помощью сернистой кислоты в α -оксисульфонаты (альдегидбисульфиты), а затем после устранения избытка сернистой кислоты в щелочной среде проводят реакцию оксисульфонов с цианидом калия. В процессе этой реакции помимо нитрилей кислоты образуется сульфит, который после подкисления раствора может непосредственно титроваться иодистым раствором. Для устранения мешающего действия воздуха и препятствия ухода двуокиси серы, на поверхность раствора наслаивают пентан.

Метод позволяет провести иодометрическое определение альдегидов в присутствии окисляющих или восстанавливающих веществ. Точность метода: $\pm 0,2\%$.

Prof. Dr. Elemér SCHULEK	{	Budapest, VIII., Múzeum körút 4/b
László MAROS		



ON THE THEORY OF STEADY CHROMATOGRAPHIC GAS FRONTS

P. FEJES and G. SCHAY

(Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

Received May 30, 1958.

In the literature on the theory of chromatography, two main effects are quoted as being responsible for the resulting front shapes: the broadening effect of lengthwise or eddy diffusion along the column on the one hand, and the kinetics of the sorption-desorption process on the other hand. It is a possible course to consider one or the other of these effects to be negligible, *i. e.* to investigate the consequences of one of these alone. On neglecting diffusion, the possibility of a steady front shape can be deduced for the case of frontal chromatography. The characteristics of such, more or less hypothetical, steady fronts are the object of the subsequent treatment.

A further usual simplification is to consider the flow rate of the mobile phase to be constant along the chromatographic column. This involves neglect not only of the effect of pressure drop, but also of the variation of mass flow rate, caused by the progress of the sorption process. As pointed out in a previous paper [1], this latter variation cannot be neglected, however, in the case of gas chromatography, because any sorption process is acting as a sink, any desorption process as a source in the gas stream, involving an appropriate variation of the volume rate of flow (the corresponding variations can be in fact neglected with respect to the fixed phase, this being a condensed one). In the paper cited, it has been stated as the condition of a steady front shape that the volume rate of gas flow should be a linear function of the fractional amount held in the fixed phase, at any cross-section of the column. From this condition, an explicit functional correlation could be derived between the local concentrations in the gas phase and in the fixed phase, respectively. The condition of linear variation of the flow rate was introduced, however, only as an assumption, without proof of its being a necessary one, and the whole reasoning appears to be somewhat tortuous.

The actual shape of the resulting steady front was derived with respect to adsorption chromatography, on the assumption of Langmuir kinetics. *It must be stated, however, that introduction of kinetics into the conditions of the steady front has not been quite correctly done by OLÁH and SCHAY [1] notwithstanding that their equ. 29 (l. c.) pretends to express the progress of the*

sorbable component in the hypothetical absence of sorption, it nevertheless contains the linear velocity c_g of the advancing front, as being different from the linear flow rate w/s . This is not permissible, the difference between these two velocities being nil in the absence of a sorption process.

The subsequent treatment of the problem is free of the shortcomings, both formal and logical, of the previous theory, without invalidating its essential issues. Deviations in minor details of the conclusions are not in conflict with the experimental evidence formerly quoted, this evidence being mainly of a but qualitative character. In order to give a self-consistent treatment, we propound the amended theory independently of the previous variant, with only occasional comparison of the results.

A) Material balance equations

Assumptions

1. Before the progressing front, the free gas space of the column is filled with an inert carrier gas;

2. Behind the front, a single sorbable component is fed into the column at a constant rate, together with carrier gas (at the limit, the feed may be the pure sorbable component);

3. Pressure drop along the column is negligible;

4. Diffusion in the direction of flow may be neglected (both in the moving and in the fixed phase), whereas complete mixing is assumed in the perpendicular direction so that at any cross-section definite values can be ascribed to the concentrations;

5. Any thermal effect of the sorption process is neglected, *i. e.* isothermal conditions are assumed.

Symbols used:

- v : constant volume rate of feed,
- w : volume rate of gas flow within the column, as a function of time τ and coordinate of location z ,
- x_0 : volume (mole) fraction of the sorbable component in the feed,
- a_0 : volume of gas bound, in equilibrium with x_0 , by unit mass of active filling (mass of adsorbent in the case of adsorption, mass of solvent fluid in that of partition chromatography),
- x : local volume fraction in the streaming gas,
- a : gas volume bound locally in the fixed phase,
- s : free space of unit length of the column,
- m : mass of active filling in unit length of the column

For the inert carrier gas, the differential material balance equation is that of simple continuity:

$$s \frac{\partial (1-x)}{\partial \tau} + \frac{\partial [w(1-x)]}{\partial z} = -s \frac{\partial x}{\partial \tau} + \frac{\partial w}{\partial z} - \frac{\partial (wx)}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

As pointed out above, the process of positive or negative sorption is acting as a sink or a source in the stream of the sorbable component, thus the equation of continuity must be written:

$$s \frac{\partial x}{\partial \tau} + m \frac{\partial a}{\partial \tau} + \frac{\partial (wx)}{\partial z} = 0 \quad (2)$$

Addition of these two equations results in the overall differential balance:

$$m \frac{\partial a}{\partial \tau} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (3)$$

The usual approximation, $w = \text{const.}$, *i. e.* $\partial w / \partial z = 0$ would involve, according to (3), that $\partial a / \partial \tau$ should also be zero, *i. e.* the whole sorption process would vanish to the same approximation. This may be also seen from (1): with w constant, the value w/s results for the rate of progress of the x -profile, *i. e.* no retention would take place, whereas it is a well-established fact that the retention factor does by no means vanish with decreasing concentration. So we are led to the conclusion that the variation of w cannot be disregarded within the advancing front. Thus we have three dependent variables, whereas the set (1)—(3) represents but two independent relations. It is then clear that from this set it cannot be possible to determine the individual functions, but only definite functional relations between any pair of them. This shall be done in the subsequent section.

B) Solution of the balance equations for the case of a steady front

As x , a and w are functions of the two independent variables z and τ , the usual relation between their partial differential quotients must be fulfilled; for x , *e. g.*:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial \tau} \right)_z + \left(\frac{\partial x}{\partial \tau} \right)_\tau \left(\frac{\partial z}{\partial \tau} \right)_x = 0 \quad (4)$$

and similarly for a and w . The differential quotient

$$\left(\frac{\partial z}{\partial \tau} \right)_x = u \quad (5)$$

is the linear velocity of travel of some fixed arbitrary value of the concentration x . Our claim at the front being steady requires, however, that this value should be a constant, independent of the value of x (constant front shape)

The same also holds for the functions a and w , and u must have the same value for these, too: all three functions travel at a constant speed and with an unaltered shape along the column. This means that they must be functions of the combined variable

$$\psi = \tau - \frac{z}{u} \quad (6)$$

only. With the operational relations:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} = \frac{d}{d\psi} \quad \text{and} \quad \frac{\partial}{\partial z} = -\frac{1}{u} \frac{d}{d\psi} \quad (7)$$

the balance equations (1)–(3) become ordinary differential equations, instead of partial ones:

$$(w - su) dx - (1 - x) dw = 0 \quad (8)$$

$$mu da - (w - su) dx - x dw = 0 \quad (9)$$

$$m u da + dw = 0 \quad (10)$$

Equations (8) and (10), containing but two variables, can be immediately integrated:

$$-\ln(1 - x) = \ln(w - su) + I \quad (11)$$

$$m u a = w + J \quad (12)$$

The integration constants I and J may be determined by the boundary condition, that far enough behind the front (towards the inlet end of the column) equilibrium is established, *i. e.*:

$$x = x_0, \quad a = a_0 \quad \text{and} \quad w = v \quad (13)$$

are a right triplet of values. Insertion of these values gives instead of (11) and (12):

$$\frac{1 - x_0}{1 - x} = \frac{w - su}{v - su} \quad (14)$$

$$w = v - mu(a_0 - a) \quad (15)$$

The flow rate w must be thus a linear function of a within a steadily advancing front. This is the condition introduced, in a tentative manner, by OLÁH and SCHAY (*l. c.*).

Elimination of w from (14) and (15) gives :

$$\frac{1-x_0}{1-x} = 1 - \frac{m(a_0-a)}{\frac{v}{u} - s} \quad (16)$$

where the value of u , however is as yet unknown. Besides the set (13), there is, however, also another set of boundary conditions valid :

$$x = 0 \quad \text{and} \quad a = 0 \quad (17)$$

for any point in the column where the front has not arrived yet. Insertion of this pair of values into (16) yields :

$$u = \frac{v}{s} \frac{1}{1 + \frac{ma_0}{sx_0}} \quad (18)$$

the second term on the right being identical with the well-known retention factor of chromatography.

With this value of u , (16) becomes :

$$\frac{a}{a_0} = \frac{(1-x_0)x}{x_0(1-x)} \quad (19)$$

This is the same relation between a and x , as has been already discussed by OLÁH and SCHAY. It is remarkable that it is quite independent of the equilibrium sorption isotherm. We may add, without here giving the details of the derivation, that (19) should be valid also for the reverse case of frontal elution, *i. e.* when pure inert gas is continuously fed into a column, which has been previously brought into sorption equilibrium. The form of the sorption isotherm must be considered, however, if we want to discuss the question whether or not the condition (19) of the supposed steady front can be fulfilled.

Everywhere within the front, where equilibrium is not established, the inequality

$$x < x_0 \quad (20)$$

must hold, and by (19) also :

$$\frac{a}{a_0} < \frac{x}{x_0} \quad (21)$$

It must also be emphasized that the front in the fixed phase (the front of a) has no movement of its own : in the case of a sorption front, it can proceed

only when there is effective positive sorption occurring from the gas phase, whereas in the case of frontal elution, effective desorption must take place. For this to be possible, a must everywhere be less than the equilibrium value pertaining to the actual value of x , in the case of a progressing sorption front, and on the contrary it must be greater, in the case of elution. This means that condition (19) can be fulfilled only when the equilibrium isotherm is lying above the curve defined by (19), in the case of the sorption front, and had to lie below it, in the case of elution. The curves defined by (19) are shown in Fig. 1, for different values of x_0 . From these it is obvious that the condition

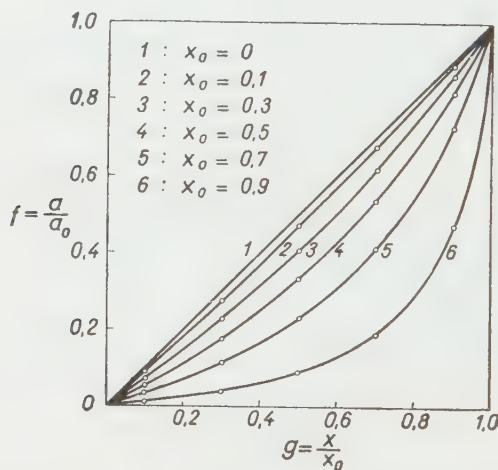


Fig. 1. Relation between a/a_0 and x/x_0 , within the steady front, for different values of x_0 , according to equ. (19)

of a steady sorption front may be fulfilled even in the case of the equilibrium isotherm being bent more or less upwards, whereas a steady elution front is excluded by any equilibrium isotherm occurring in reality (the required upward curvature would be too steep). This latter conclusion is corroborated by WICKE's early experiments [2] and also by our own experience [3].

It must again be emphasized that the above relations, being derived from the balance equations (1)–(2) only, cannot give any information on the actual shape of the supposed steady front. Such information can be derived only from a knowledge of the kinetics of the sorption process, the appropriate rate equation giving a third independent relation, by which the individual functions a , x and w may be determined. According to the two main types of isotherms, in the following sections, we shall assume validity of linear and Langmuir kinetics, respectively. We anticipate already here the remarkable fact that both of these kinetics formally yield identical results.

C) The differential equation of the steady sorption front

a) So-called linear kinetics involve the following rate equation :

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} = k_a x - k_d a \quad (22)$$

The rate becomes zero with the equilibrium values a_0 and x_0 , so that :

$$\frac{k_a}{k_d} = \frac{a_0}{x_0} \quad (23)$$

and so (22) can be written :

$$\frac{1}{a_0} \frac{\partial a}{\partial \tau} = k_d \frac{x}{x_0} - \frac{a}{a_0} \quad (24)$$

From this it is clear that relative variables (cf. also Fig. 1) are more appropriate to the problem :

$$\frac{a}{a_0} = f \quad \text{and} \quad \frac{x}{x_0} = g \quad (25)$$

and we may write instead of (24) :

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} = k_d (g - f) \quad (26)$$

By the condition (19) of the steady front, however, g can be replaced here by f , the relation between them being :

$$g = \frac{f}{1 - x_0(1 - f)} \quad (27)$$

Equation (26) becomes then :

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} = k_d \frac{x_0 f(1 - f)}{1 - x_0(1 - f)} \quad (28)$$

b) The Langmuir rate equation of the sorption process is :

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = k_a x(1 - \theta) - k_d \theta \quad (29)$$

θ being the fractional coverage of the surface at any moment. For the equilibrium value a_0 (pertaining to the concentration x_0), the value of θ will be represented by θ_0 , and we have obviously the relation :

$$k_a x_0(1 - \theta_0) = k_d \theta_0 \quad (30)$$

On the other hand, the following relations also hold :

$$\theta = f \theta_0 \quad (31)$$

and :

$$x = g x_0 \quad (32)$$

Introduction of these relations into (29) yields, after suitable transformations :

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} = (k_a + k_d) \frac{x_0 f(1-f)}{1 - x_0(1-f)} \quad (33)$$

It can at once be seen that this is identical with (28), with the difference, however, that the constant factor on the right is now the sum of both rate constants, whereas in the case of linear kinetics, the desorption constant k_d stands there alone. According to the formal identity, we will use a general constant k in the subsequent deductions.

As already stated, the sorption front (the front a) has no movement of its own, and one is justified in replacing τ simply by ψ , according to (7), so that the final differential equation of the front becomes :

$$\frac{df}{d\psi} = k \frac{x_0 f(1-f)}{1 - x_0(1-f)} \quad (34)$$

D) Actual shape of the front curves

Equ. (34) can be immediately integrated to give :

$$(1 - x_0) \ln f - \ln(1 - f) = k x_0 \psi + M \quad (35)$$

M representing the integration constant. Equ. (35) may describe the front curve, either as a function of z (*i. e.* the distribution along the column) at a fixed moment τ , or as a function of the time τ at a fixed value of z (*i. e.* at a fixed cross-section of the column). Experimentally, the latter alternative is of interest, because commonly we observe the variations occurring at the exit end of the column. On reverting to the time variable, (35) becomes :

$$(1 - x_0) \ln f - \ln(1 - f) = k x_0 \tau + M(z) \quad (36)$$

the constant $M(z)$ being determined by the moment of passage of some selected value of f through the cross-section at z . It is evident that (36) corresponds to a more or less S-shaped curve, so the selected value may be $f = 0.5$. If we denote the time of passage of the half value by $\tau_{1/2}^{(f)}$, then we can write :

$$\ln \frac{f^{(1-x_0)}}{1-f} = k x_0 (\tau - \tau_{1/2}^{(f)}) + x_0 \ln 2 \quad (37)$$

Compared with the front curve formerly derived by OLÁH and SCHAY (1. c.), the main difference appears in the occurrence of the exponent $1 - x_0$ in the numerator on the left, with the consequence that the curve in general is not a symmetrical one. Only at the limit $x_0 \rightarrow 0$, *i. e.* with very low concentrations in the feed, is the symmetrical S-shape approached, whereas at higher concentrations it becomes more and more distorted, the point of inflexion is gradually

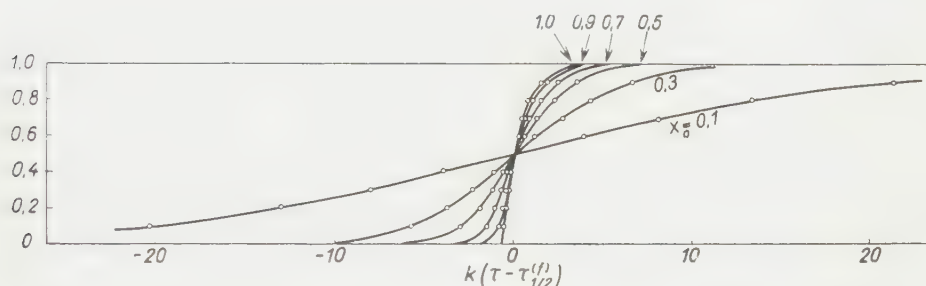


Fig. 2. Curves of the sorption front shape (f), for different values of x_0 , according to equ. (37)

shifted to values of f less than $1/2$. This is shown in Fig. 2, where the function f is plotted, for increasing values of x_0 , against $k(\tau - \tau_{1/2}^{(f)})$. From the figure it can be seen that this shift becomes remarkable, however, at concentrations well above 0.5 only. At the limit $x_0 = 1$ (pure sorbable component in the feed), the curve degenerates to a pure exponential one, with no inflexion at all. From the figure it can also be seen that the front curves become the steeper, the higher the concentration x_0 , a conclusion already reached at by OLÁH and SCHAY (1. c.), with the difference, however, that even at the limit $x_0 = 1$, the front cannot become quite sharp, which is a consequence of the occurrence of the exponent $1 - x_0$. Since we have based our deductions on the assumption that the rate of the sorption process is not infinite, the result presented here is quite logical: only instantaneous attainment of equilibrium could produce a sharp sorption front (provided that the front in the gas phase is a sharp one).

Formally, the front curves, according to (37), are extending to infinity, but practically they can be contained in columns of finite length, provided the value of the constant k is great enough. In this case, the curves should be observable, on principle, by the passage at any cross-section, which is far enough from the feed end of the column, and especially at the exit end. We have, however, no direct means to determine the function f (or a , the absolute amount bound in the fixed phase). What we can measure by the normal methods of gas chromatography, is the concentration in the gas phase which leaves the column, or the rate of outflow, both as functions of time. These functions are x and w , respectively. According to (15), however, this

latter function is closely related to a , so that the function f becomes accessible to experimental determination.

Let us denote by w^0 the rate of gas flow in the sections of the column lying before the front: this is also the rate of outflow of pure carrier gas, as long as the concentration x is zero at the end of the column. The value of w^0 easily results from (15), by putting $a = 0$ and inserting the value of u , according to (18):

$$w^0 = \frac{1 + \frac{ma_0}{sx_0} - \frac{ma_0}{s}}{1 + \frac{ma_0}{sx_0}} v \quad (38)$$

During the time when the front is emerging from the column, the rate of outflow increases from the value w^0 to v , the rate of feed, as has been proved experimentally, too [3, 4]. A simple calculation shows that if we express the momentary increase relative to its final value, then this fraction is just equal to f :

$$\frac{w - w^0}{v - w^0} = \frac{a}{a_0} = f \quad (39)$$

and so the function f can be in fact determined by registering the variation in time to the rate of outflow. It must be pointed out, however, that our whole reasoning is based on the assumption that the effect of lengthwise diffusion is negligible compared to the effect of the kinetics of the sorption process itself. On the other hand, relation (39) is not bound to the simple kinetics we have envisaged above (22 and 29): in the case of a porous adsorbent, *e. g.*, it is conceivable that diffusion in the pores is the rate determining process, and then the function f is not the curve described by (37). Nevertheless, the experimentally accessible variation of the flow rate w would make the determination of the actual shape of f possible.

The other experimentally observable quantity is the concentration x in function of time, at the end of the column. In order to obtain this function in the case of a steady front, with the assumption of the above simple kinetics, we have but to replace f by g in equ. (37), making use of the relation (27). The result is:

$$\ln \frac{g^{(1-x_0)} (1 - x_0 g)^{x_0}}{1 - g} = k x_0 (\tau - \tau_1^{(f)}) + x_0 \ln 2 - (1 - x_0) \ln (1 - x_0) \quad (40)$$

This equation also represents an S-shaped curve, which becomes symmetrical, however, only at the limit $x_0 \rightarrow 0$. At the limit $x_0 = 1$, the concentra-

tion distribution becomes discontinuous: there an abrupt jump occurs from zero to x_0 (i. e. $g = 1$). This means, evidently, that the gas front is quite sharp in this limiting case, this result being the consequence of our assumption that lengthwise diffusion may be neglected. In reality, a mathematically sharp front is of course impossible, but experiments made in connection with the break-through of indifferent gases convinced us that, in comparatively short columns, the broadening effect of diffusion is a minor factor compared to that of the kinetics of the sorption process, and that in the case of the pure sorbable component as the feed, the emerging gas front is almost as sharp as the entering one. It may be mentioned that the exponential curve of f in the case $x_0 = 1$ (see Fig. 2), starts at the moment when the sharp gas front passes through the cross-section under observation.

The gas front (curve g) is always preceding the sorption front (curve f). This may very easily be shown for the points of half value, e. g.: we have but to insert the value $g = 1/2$ into (40), with the result :

$$\tau_{1/2}^{(f)} - \tau_{1/2}^{(g)} = \frac{1}{k} \left[\ln \frac{2}{2 - x_0} - \frac{1 - x_0}{x_0} \ln(1 - x_0) \right] > 0 \quad (41)$$

In Fig. 3 the relative positions of the whole curves f and g are shown, for the case $x_0 = 0.5$. The time lag between both curves is, of course, a consequence of our basic idea that the finite rate of the sorption process has to be made responsible for the developing front shape.

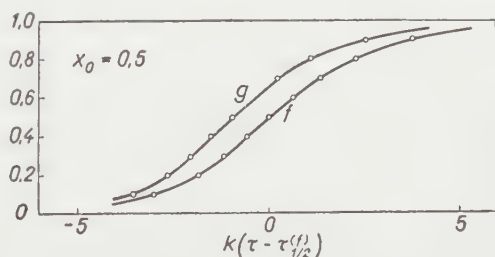


Fig. 3. Comparison of gas front (g) and sorption front (f) curve, for the concentration $x_0 = 0.5$

SUMMARY

The formerly published ideas of OLÁH and SCHAY[1] on the relations between concentration in the gas phase, amount of gas bound in the fixed phase and flow rate of the gas, are presented in a mathematically unobjectionable form, for the case of a steadily progressing sorption front. Such fronts are possible only when the broadening effect of diffusion can be neglected, so that the distributions within the progressing front are determined solely by the kinetics of the sorption process. The actual front shapes are explicitly derived under the assumption of linear and Langmuir kinetics, respectively, with the result that both kinetics yield front curves of the same general form, the difference lying but in the interpretation of the characteristic constant.

LITERATURE

1. K. OLÁH and G. SCHAY : Acta Chim. Hung. **14**, 453 (1958).
2. E. WICKE : Kolloid Z. **86**, 167, 295 (1939); **90**, 156 (1940).
3. P. FEJES and G. SCHAY : Acta Chim. Hung. **14**, 439 (1958).
4. G. SCHAY, GY. SZÉKELY and G. SZIGETVÁRY . Acta Chim. Hung. **12**, 309 (1957).

ÜBER DIE THEORIE VON STATIONÄREN CHROMATOGRAPHISCHEN GASFRONTEN

P. FEJES und G. SCHAY

(Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 30. Mai 1958

Zusammenfassung

Die von OLÁH und SCHAY früher veröffentlichten Anschauungen [1] bezüglich des zwischen der Konzentration in der Gasphase, der in der stehenden Phase gebundenen Gasmenge und der Geschwindigkeit des Gasstromes bestehenden Zusammenhanges werden jetzt von den Verfassern in einer mathematisch einwandfreien Form für den Fall einer beständig vorrückenden Sorptionsfront dargestellt. Solche Fronten sind jedoch nur dann möglich, wenn die verbreiternde Wirkung der Diffusion vernachlässigbar ist, so daß die Verteilung in der fortschreitenden Gasfront ausschließlich durch die Kinetik des Sorptionsprozesses bestimmt wird. Die Form der wirklichen Front wird von den Verfassern explizit unter Annahme einer linearen bzw. der Langmuirschen Kinetik abgeleitet, wobei als Ergebnis festgestellt wird, daß man durch beide kinetischen Ableitungen eine Frontkurve derselben allgemeinen Form erhält. Es zeigt sich eine Differenz nur in der Deutung der charakteristischen Konstante

О ТЕОРИИ ПОСТОЯННЫХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ГАЗОВЫХ ФРОНТОВ.

П. ФЕЙЕШ и Г. ШАЙ

(Центральный химический исследовательский институт Венгерской Академии Наук, г. Будапешт)

Поступило 30. мая 1958 г.

Резюме

Опубликованные ранее (1) концепции Олаха и Шай о зависимостях между господствующей в газовой фазе концентрации, количеством связанного в неподвижной фазе газа и скоростью потока газа, авторы приводят теперь в математически безупречном виде для случая поточно продвигающегося сорпционного фронта. Подобные фронты возможны только тогда, если расширяющим влиянием диффузии можно пренебречь и в продвигающемся фронте распределение определяется только кинетикой сорпционного процесса. Вид действительного фронта выводят непосредственно с предположением линейной кинетики и кинетики Лянгуири, и приходят к результату, что в случае обеих кинетик получается кривая фронта одинакового общего вида, разница имеется только в интерпретации характеристической постоянной.

Pál FEJES

Prof. Dr. Géza SCHAY

} Budapest, XIV., Hungária körút 114.

BUCHBESPRECHUNGEN

Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl). Vierte, völlig neu gestaltete Auflage. Herausgegeben von EUGEN MÜLLER. Band I/1. *Allgemeine Laboratoriumspraxis I*.

G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1958. XIII + 1048 Seiten, mit 517 Abbildungen.

Nach zwei Jahrzehnten erscheint die Neuauflage des „Houben-Weyl“, dessen alle bisherigen Ausgaben die Organiker der Welt zu neuen Forschungsarbeiten anregten. Die Neuauflage wird statt der 4 der vorigen, auf 16 Bände geplant. Die bedeutende Vermehrung erscheint uns als gerechtfertigt, da die letzten 20 Jahre an wissenschaftlichen Erfolgen außerordentlich reich waren, und nicht nur die in engerem Sinne genommene präparative Chemie, sondern auch die allgemeine Laboratoriumstechnik während dieser Zeit durch neue Methoden bereichert wurde.

Auf Grund der bisher erschienenen Bände der *Methoden der organischen Chemie* könnte man dieses, unter der Mitwirkung von E. MÜLLER, O. BAYER, H. MEERWEIN und K. ZIEGLER herausgegebene gewaltige Werk als eine Reihe von Monographien bezeichnen, deren einzelne Glieder vorzüglich aufeinander abgestimmt sind. Auch im vorliegenden ersten Band über allgemeine Laboratoriumspraxis gilt als wichtigster Gesichtspunkt die Anwendbarkeit der besprochenen Methoden in der *präparativen* organischen Chemie, weshalb — wie es auch im Vorwort zu lesen ist — auf die Behandlung der Gaschromatographie verzichtet wurde, da diese heute in erster Linie noch eine analytische Methode darstellt. Obwohl die Verfasser der einzelnen Abschnitte nach einer gründlichen kritischen Auswahl nur die wichtigsten Ergebnisse besprechen, sodaß die Literatur über die einzelnen Themen nicht vollständig ist, geben die einzelnen Kapitel dennoch eine vollkommene Zusammenfassung der Laboratoriumsmethoden. Im vorliegenden Band I/1 findet man im Vergleich zu den übrigen Bänden verhältnismäßig weniger rezeptartige praktische Ratschläge, dies ist jedoch eine Folge der Eigenart des Themas.

In den einzelnen Kapiteln werden die theoretischen Grundlagen des behandelten Stoffes, wie es dem Charakter des Werkes entspricht, kurz aber klar auseinandergesetzt. In dieser Hinsicht sind die Abschnitte über Verteilung und Extraktion (O. JÜBERMANN), Kristallisation (A. LÜTTRINGHAUS) und Destillation (K. SIGWART) besonders hervorzuheben.

Die Abhandlungen des Bandes sind nach zwei Themakreisen gruppiert: der erste Teil (125 Seiten) faßt die der *Materialkunde* gewidmeten Kapitel zusammen, während der zweite, die übrigen Seiten des Buches ausfüllende Teil, die *Methoden für die Trennung von Stoffgemischen* behandelt. Obwohl uns der letztere zweifellos mehr interessiert, können wir auch im ersten Teil sehr nützliche und aus dem Gesichtspunkte des Organikers selten darge-

stellte Kapitel finden, so z. B. über die Verwendung von Kunststoffen im organisch-chemischen Laboratorium oder über Kitten und Klebstoffe usw. Die die Trennung von Stoffgemischen behandelnden Kapitel erschöpfen alle Möglichkeiten des Themas, angefangen vom einfachen Filtrieren bis zur Hochvakuumdestillation. Auf besonderes Interesse können folgende Kapitel Anspruch erheben: Brechen von Emulsionen; Verteilen und Extrahieren (unter Besprechung der Laboratoriums- und halbertechnischen Einrichtungen); Kristallisation (mit zahlreichen interessanten praktischen Beispielen, wie z. B. Kristallisation von Anthrazen, γ -Picolin, Vitamin-D, sym-Xylenol u. s. w. aus technischen Rohprodukten); Darstellung und praktische Benutzung von Einschlußverbindungen (von W. SCHLENK jun.); Reinigung durch Adsorption im flüssigen Aggregatzustande (von G. HESSE); Ionenaustauscher und andere spezielle Harze; präparative Elektrophorese (von W. GRASSMANN und K. HANNIG), sowie drei Abhandlungen über Destillation (letztere mit einer Gesamtseitenzahl von 120).

In den Kapiteln über Adsorption werden die chromatographischen Methoden nicht behandelt, da diese im II. Band in der Abhandlung von TH. WIELAND und F. TURBA besprochen werden, — an dieser Stelle kommt nur die Adsorption von Verunreinigungen zur Sprache. In dem einen Abschnitt über Ionenaustauscher findet man eine, durch gut ausgewählte Beispiele illustrierte, längere Ausführung über die bisherigen Ergebnisse der Katalyse mittels Ionenaustauscher. Die die verschiedenen Arten der Destillation behandelnden drei Kapitel enthalten keinerlei Angaben über präparative Halbmikro- und Mikrodestillation, wohl deshalb, weil sich damit eine Abhandlung über Mikrotechnik im Band I/2 befassen wird.

Band I/1 der „Methoden der organischen Chemie“ ersetzt — wie es auch aus dem Gesagten hervorgeht — allein schon mehrere Fachbücher. Eine Rangordnung seiner Artikel anzugeben, wäre fast unmöglich, schon deshalb, weil jeder Organiker aus seinem eigenen Gesichtspunkte ein anderes Kapitel für das wichtigste halten kann. Da der Band 29 Abhandlungen enthält, bietet sich eine reichliche Gelegenheit zur Auswahl.

G. PONGOR

Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl). Vierte, völlig neu gestaltete Auflage. Herausgegeben von EUGEN MÜLLER, Tübingen. Unter besonderer Mitwirkung von O. BAYER, Leverkusen, H. MEERWEIN, Marburg und K. ZIEGLER, Mülheim. Band XI/1. Stickstoffverbindungen II. Amine 1. Herstellung. Bearbeitet von H. GLASER, F. MÖLLER, G. PIEPER, R. SCHRÖTER, G. SPIELBERGER und H. SÖLL.

Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1957. VIII + 1178 Seiten.

Band XI/1 der Neuauflage des „Houben-Weyl“, behandelt die präparativen Methoden für die Darstellung der Amine. Im 4. Band der früheren Ausgabe (1941) beanspruchte der jetzt 1178 Seiten umfassende Stoff noch einen Raum von nur etwa 200 Seiten. Der vorliegende Band bespricht die in Frage kommenden Darstellungsmethoden der Amine in zehn Abschnitten: I. Direkte Einführung der Aminogruppe, II. Amine durch Austauschreaktionen, III. Amine durch Anlagerungsreaktionen, IV. Amine durch Reduktion, V. Amine durch Kondensation, VI. Amine über metallorganische Verbindungen, VII. Amine durch Umlagerungsreaktionen, VIII. Amine durch Spaltung, IX. Amine nach speziellen Methoden, X. Amine aus anderen Aminen unter Erhaltung der Aminogruppe; das XI. Kapitel befaßt sich mit der präparativen Trennung von primären, sekundären, und tertiären Aminen, das XII. mit den Eigenschaften und der Handhabung des Ammoniaks.

Jeder Abschnitt und Unterabschnitt gibt zuerst eine allgemeine Übersicht über die zu behandelnde Umwandlung, bespricht das Anwendungsgebiet, sowie die Grenzen der Reaktion und bringt dann ausgewählte und ausführliche Vorschriften, an Hand welcher man nicht

nur die fragliche Verbindung, sondern auch zahlreiche ihrer Analoga zuverlässig darstellen kann. Die Mitarbeiter strebten nicht so sehr nach Vollständigkeit wie vielmehr danach, erprobte und vielseitig verwendbare Methoden anzugeben; das Problem der kritischen Auswahl aus dem gewaltigen Stoffe haben sie, unserer Meinung nach, sehr gut gelöst.

Alle sechs Bearbeiter des vorliegenden Bandes sind in der Industrie betätigte Chemiker (Mitarbeiter der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen), daher werden darin sehr viele Daten und Versuchsergebnisse der Öffentlichkeit erstmalig übergeben, die bisher nur in der Patentliteratur, sowie in den BIOS- und FIAT-Reports aufzufinden, oder, für die Öffentlichkeit überhaupt nicht zugänglich, in Produktionsvorschriften verborgen waren.

Die Art der Darstellung in dem Werk steht auf hohem Niveau; die reaktionskinetischen und elektronentheoretischen Erklärungen sind trotz ihrer Kürze aussergewöhnlich klar. Eine große Anzahl (114) von Tabellen erhöht die Übersichtlichkeit des Werkes und erleichtert die Orientierung.

Im vorliegenden Bande findet man zahlreiche Literaturzitate; etwa 1000 Zeitschriften werden zitiert. Die Literatur wurde bis 1956 (teilweise auch die aus dem Jahre 1956) beachtet. Die in diesem Bande angegebenen, früher unveröffentlichten zahlreichen Angaben und Verfahren sind in Hinsicht auf Patent- und Prioritätsansprüche ab 8. VIII. 1957 als bekannt vorauszusetzen.

Der Houben-Weyl, welcher in der Vergangenheit vom Bücherbrett keines organisch-chemischen Laboratoriums fehlen durfte, ist für den organisch-chemischen Forscher wiederum ein, eine Lücke ausfüllendes Hilfsmittel und unentbehrlicher Ratgeber geworden.

D. BEKE

ERRATA

The names and addresses of authors on page 402, vol. 16 (1958) should read:

István GYENES	{	Budapest, X., Cserkesz u. 63.
Antal MIZSEI		
László SZABÓ		
		Bitterfeld, EKB Kasino, DDR.

Die ersten drei Zeilen der Seite 202 des Heftes 2 vom Band 17 (1958) lauten richtig:

Bei Durchführung [3] der Reaktion der aromatischen Iminothioätherchlorhydrate (V) mit Paraformaldehyd können die gleichen isomeren Heterocyklen entstehen.

A VERSATILE TORSION BALANCE FOR THE CHEMICAL LABORATORY

Z. G. SZABÓ and D. KIRÁLY

(Institute for Inorganic and Analytical Chemistry, The University, Szeged)

Received September 5, 1957

In our reaction kinetical investigations the enrichment of ^{18}O in a Clusius—Dickel tube was planned. In lack of a mass spectrograph the degree of enrichment was to be determined by measurements of gas density.

The precise determination of the density of gases involves numerous experimental difficulties, because the mass of the gas to be determined is very small in comparison to the weight of the vessel. More precise results can be obtained on determining density by the Archimedean principle.

A simple method for measuring gas densities based on this principle, the so-called "floating balance" was evolved by STOCK and RETTER[1]. One end of the balance-arm moving on two needle points was loaded by a counter-balanced glass ball of large volume. The balance was placed in a closed glass case. The density was determined on the basis of the BOYLE-MARIOTTE—GAY-LUSSAC law. This balance had the advantage and also the drawback of being extremely sensitive. Thus, its swinging periods were too long, the needle needing a longer time to settle. In order to promote its usefulness, the balance was completed also by magnetic zero point adjustment [2].

Since for the determination of gas density small masses of gases are applied, the floating balance is essentially a microbalance. A torsion balance was constructed by NERNST and RIESENFELD[3] for weighing masses in micro-scale by observing the torsion of a fine quartz thread. As it had been mentioned in our preliminary communication, for our purpose outlined above it appeared practical to combine the Archimedean principle with the torsion technique. By this way, the advantages of both methods are secured, gas densities can be determined at a high sensitivity, while connected with a speedy and steady settling.

The construction of our torsion gas balance is as follows (Fig. 1). The torsion thread(1) is a 11 cm long chromium-nickel wire of 0,15 mm diameter. One end of the wire was fixed to a prism (3) soldered to a copper-bar (2), while its other end to a screw moving along the bar. By turning the screw the wire was adjusted to an adequate stretching. The 20 cm long aluminium wire (6) of 2 mm diameter serving as balance-arm was fixed to the middle of

the torsion thread by a clamping screw. On the left balance-arm a partly evacuated and sealed glass ball (7) of 4–5 cm diameter was suspended and approximately counterbalanced by a small lead block (8) applied at the right side. The position of the counterbalance was adjustable by a screw in order to attain the degree of compensation, and to alter the measuring limits. The balance was mounted into a glass tube system of 20 mm diameter (Fig. 1). The copper-bar (2) holding the torsion thread was fastened in a metal grinding

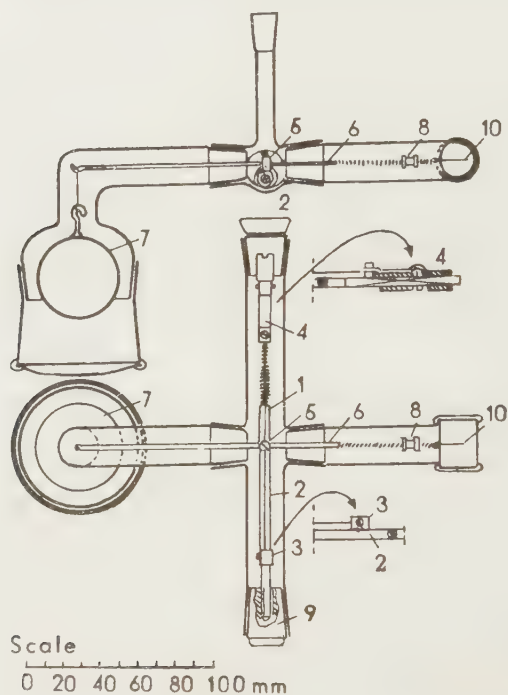


Fig. 1

9) with the aid of a male thread. To facilitate the handling and assembling of the system holding the balance, it was built of glass tubes with ground glass joints. A very fine quartz needle (10) serving as balance pointer was attached to the right end of the balance, using "piccin" as adhesive. Two windows inserted in the wall of the glass tube served for the observation of the needle by a reading telescope, and closed by two plano-parallel glass plates. The equilibrium and zero position of the balance were indicated by the point of intersection of the cross line in the telescope. The balance was placed in an air-thermostat, in a double-jacket glass case of $35 \times 29 \times 25$ cm. The inside space of the balance (Fig. 2) was connected by a capillary glass

tube to the Hg-manometer, as well as to the vessels containing the gases, and to the vacuum pump. The Hg-manometer was equipped with a side tube of the same length and placed parallel to the two tubes of the manometers; this side tube joined to the levelling bulb containing mercury. The volume of the whole system amounted to 226 ml including the volume of the balance part (191 ml).

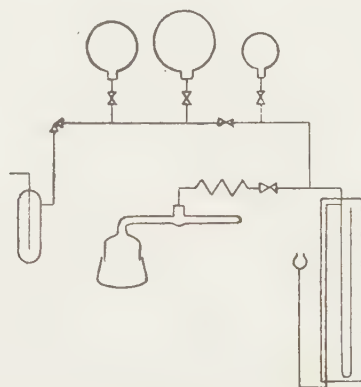


Fig. 2

In order to decrease the total volume, the manometer was made of a capillary glass tube. To facilitate the precise adjustment of mercury level while introducing the gas, the manometer was constantly kept at a mild vibration by the aid of an electrical knocking apparatus. This technique did not interfere with the precise adjustment of the needle.

Measurements

On employing the gas balance as a zero instrument, the principle of measurement is as follows: with both the reference gas (of known density) and the gas of unknown density the pressures at which the buoyant force (density) of the two gases is identical are measured. Accordingly, the evacuated air space of the balance is filled at first with the reference gas by adjusting a stop-cock until the quartz needle settles in zero position. Since the needle cannot be precisely adjusted to zero by the gas-inlet cock, the total volume of the system and simultaneously the pressure prevailing in it should be changed by lifting or lowering the levelling bulb connected with the side tube of the manometer. After 10–15 minutes, during which period the gas took up the temperature of the thermostat, and if required, after an additional control of adjustment, the height of the manometer and the temperature of the ther-

mostat are read. After evacuating the system, adjustment is also repeated with the unknown gas, observing the pressure and temperature.

In the case of gases of lower molecular weight, *i. e.* of lower density, the equilibrium sets in at a higher pressure. Therefore the reference pressure must be chosen in such a way that the pressure of the gas should never be higher than the atmospheric one. By a proper shifting of the counterweight the equilibrium sets in at a mean pressure of 300—500 mm Hg. By changing the equilibrium position also the measuring limit of the gas balance can be changed. When measuring higher gas densities the balance-arms are counter-balanced to a lesser degree than when the system contains a gas of a low density.

Determination of density and molecular weight

Densities and molecular weights of gases are calculated from the measured pressures and temperatures with the use of the BOYLE-MARIOTTE—GAY-LUSSAC gas law. While adjusting, the pressure is measured at which the buoyant force of the two gases is identical, *i. e.* the masses — densities — of the gases of a volume identical to that of the glass ball are the same. Applying the mentioned gas law to both gases and considering the following conditions :

$$v_1 = v_2 \qquad m_1 = m_2$$

the ratio of pressures is as follows :

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{M_2 T_1}{M_1 T_2}$$

and from this

$$M_2 = \frac{p_1 T_2}{p_2 T_1} M_1$$

Our measurements were carried out at the same temperature ; therefore

$$M_2 = \frac{p_1}{p_2} M_1$$

and

$$s_2^0 = \frac{p_1}{p_2} s_1^0$$

Air was used as a reference gas. After removing carbon dioxide and moisture, the molecular weight of the air proved to be constant, $M = 28.95$. During our experiments the molecular weights of CO_2 , CO , N_2 , C_2H_4 and A were determined.

Carbon dioxide

Solid carbon dioxide transferred from the steel flask into a vessel with ground joint was distilled in vacuum. After removing the forerun, the middle fraction was conducted into the flask for storing carbon dioxide. The data of measurements are given under experiments No. 4—12. If after a measurement with carbon dioxide pumping of only a short duration was applied prior to repeating the measurement with air, then the obtained value of p_1 was always lower than the former one. After pumping for 15 minutes, however, the values of the two pressures differed only by 0,1 mm Hg. This can be explained by the slow desorption of residual adsorbed carbon dioxide during the pumping of short duration (5—10 minutes), leading thus to the apparent increase of gas density.

The mean value of the results of measurements amounts to 43,98, scarcely differing from the theoretical value of 44,010. The deviation of measurements from mean values ranged 0,2%.

The obtained values are shown in Table I.

Table I

Number of experiments	$t^{\circ}\text{C}$	P_l	P_g	Molecular weight
4	—	333,0	219,3	43,96
5	—	338,1	222,2	44,05
6	18,9	343,0	225,3	44,07
7	16,5	333,6	219,9	43,92
8	17,0	338,0	222,1	44,05
9	17,5	336,7	221,7	43,97
10	17,3	336,8	221,8	43,96
12	17,3	335,2	221,1	43,89
Mean value :				43,98

Nitrogen

Nitrogen from a steel flask was used after washing by alkaline manganous hydroxide solution and drying with phosphorus pentoxide.

The measurements carried out with nitrogen are shown under experiments No. 17—24 and 41—46 (Table II). The gases used in the two series of experiments were separately prepared; therefore their purity was different. This is the reason why the mean value of experiments 14—24 is 28,08 against

28,034 obtained in experiments 40—46. In the first case the maximum deviation from the mean value amounts to 0,25% against 0,09% in the latter case. The result of experiment No. 42 considerably deviates from the average value as in the case of this experiment the system was subjected to evacuation for only 5 minutes.

Table II

Number of experiments	$t^{\circ}\text{C}$	P_l	P_g	Molecular weight
17	18,1	330,5	340,8	28,07
18	19,4	337,0	346,8	28,13
19	19,0	361,6	372,1	28,13
20	19,0	360,7	371,6	28,10
21	19,0	390,8	403,4	28,05
22	21,2	380,3	393,1	28,01
23	21,6	393,7	406,0	28,07
24	21,6	392,8	404,8	28,09
Mean value :				28,08
41	20,9	375,9	387,9	28,05
42	21,0	374,1	393,2	27,54
43	21,2	376,7	388,6	28,06
44	22,2	380,1	392,8	28,01
45	22,4	379,4	391,8	28,03
46	22,5	279,2	391,8	28,02
Mean value :				28,034

Carbon monoxide

Carbon monoxide prepared from sodium formate by concentrated sulphuric acid was led through traps of sodium hydroxide and concentrated sulphuric acid, then dried with phosphorus pentoxide and liquid air. In the range of experiments with carbon monoxide (Exps. 25—26), air served as reference gas, while in experiments 27—29 nitrogen was applied as reference gas the molecular weight of which has been determined in our previous experiments. Therefore in the calculations the molecular weight of nitrogen was taken for 28,08. The value obtained for the molecular weight of carbon monoxide was 28,26. The maximum deviation from the mean value amounted to 0,17% (see Table III).

Table III

Number of experiments	$t^{\circ}\text{C}$	P_l	P_g	Molecular weight
25	19,9	383,6	393,1	28,25
26	20,4	384,7	393,4	28,30
27*	20,9	396,3	392,6	28,28
28*	21,0	396,4	393,4	28,23
29*	21,1	362,1	359,1	28,25
Mean value :				28,26

*Reference gas : nitrogen

Ethylene

This gas was prepared for reaction kinetical purposes from ethanol, on aluminium oxide catalyst. After washing by solutions of sulphuric acid and sodium hydroxide the obtained gas was subjected to fractional distillation in a high vacuum. In experiment 30 the reference gas was nitrogen, while in experiments 31—34 air was used. The measured molecular weight of the ethylene was 28,10. The calculated maximum deviation from the mean value amounted to 0,07% (see Table IV).

Table IV

Number of experiments	$t^{\circ}\text{C}$	P_l	P_g	Molecular weight
30*	21,3	373,9	373,8	28,09
31	21,0	371,6	382,9	28,09
32	21,0	370,2	381,4	28,10
33	21,0	370,8	382,0	28,10
34	21,0	340,0	350,0	28,12
Mean value :				28,10

* Reference gas : nitrogen.

Argon

Argon gas taken from a steel flask was used after passing traps of an alkaline manganous hydroxide solution and drying with sulphuric acid. Data relating to the determinations of its molecular weight are given in experiments 35—37 and 39—40 (Table V). A molecular weight of 39,50 was obtained for argon. The maximum deviation from the mean value amounted to 0,1%.

Table V

Number of experiments	$t^{\circ}\text{C}$	P_l	P_g	Molecular weight
35	21,0	338,3	247,7	39,54
36	21,0	338,3	247,7	39,54
37	20,9	334,1	245,1	39,46
39	20,9	335,3	246,0	39,46
40	20,9	335,2	245,6	39,51
Mean value :				39,50

Determination of the ratio of components in gas mixtures

On determining the mixing ratio of gases, at first the molecular weights of the component pure gases were determined by two measurements each. Then the gases of already known density were mixed in a ratio known by pressure measurements and the density of the gas mixture was determined. Knowing these three data, the percentage composition was calculated by the following equations :

$$a = 100 \frac{s_e - s_b}{s_a - s_b}$$

$$b = 100 \frac{s_c - s_a}{s_b - s_a}$$

More correct data can be obtained by carrying out the measurements not immediately after admixture, but after allowing the mixture to stand for some hours to attain complete mixing.

In our experiments nitrogen and argon, further argon and air as pairs of gases were used to determine the mixing ratios. The obtained results are summarized in Table VI.

In Table VI p_l and p_g are pressures of the reference gas and the gas mixture at the measurement of gas-density, s_e is the density of the mixture, s is the density of the pure gases, and p_a is the composition of the gas mixture expressed in partial pressures.

Under given conditions the reliability of a measurement is determined by the observation inheriting the greatest error; in our case this is the mercury manometer for reading the pressure. The sensitivity of the torsion-thread balance serving as zero instrument highly exceeds the sensitivity of a mercury manometer. Attempts to raise the accuracy of pressure measurements

by determining the height of mercury by a cathetometer failed, indicating the unsuitability of mercury for sensitive measurements of pressure, due to its high specific gravity. It would be desirable to carry out pressure measurements with the use of another liquid, by the differential-manometer technique.

Table VI

	Gas mixture			Gas	s	P_a	Composition in %	
	P_1	P_g	s_g				weighed	found
1	372,33	350,5	30,753	N ₂	39,520	457,0	76,17	76,27
				A	28,025	143,0	23,83	23,73
				Total		600,0	100,00	100,00
2	370,9	279,3	38,445	N ₂	39,520	42,8	9,36	9,35
				A	28,025	414,5	90,64	90,65
				Total		457,3	100,00	100,00
3	345,2	259,7	38,481	N ₂	39,512	54,9	8,99	8,96
				A	27,999	556,0	91,01	91,04
				Total		610,9	100,00	100,00
4	340,17	284,53	34,611	N ₂	39,512	213,1	42,50	42,57
				A	27,999	288,3	57,50	57,43
				Total		501,4	100,00	100,00
5	344,4	290,3	34,348	N ₂	39,512	187,6	44,89	44,85
				A	27,999	226,2	55,11	55,15
				Total		413,8	100,00	100,00
6	287,86	276,16	30,206	A	39,512	46,05	12,06	11,89
				Air	28,95	335,75	87,94	88,11
				Total		381,80	100,00	100,00
7	359,55	356,27	29,217	A	39,512	13,85	2,21	2,53
				Air	28,95	614,15	97,79	97,47
				Total		628,00	100,00	100,00

Measurement of gas adsorption

Since the sensitivity of our balance proved to be considerably independent of its load, and it secured greater accuracy of measurements and made possible measurements in a closed system, we attempted to extend its use. With a slight modification and by completing it with electromagnetic compensation, our balance lent itself also to the measurement of gas adsorption.* For this purpose our balance was modified as follows (see Fig. 3).

The glass ball of large volume was replaced by a small silver bucket (1) suspended on a fine thread and serving to receive the adsorbent. On the

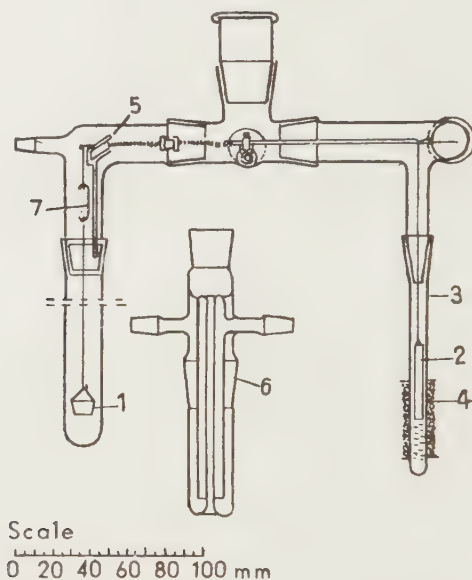


Fig. 3

other side of the balance-arm, in front of the quartz needle, a small groove was made in which a small mild-iron bar (2) was suspended on a fine copper thread. The small mild-iron bar hung in the glass tube (3) with a closed end and joined to the shell of the balance by a ground glass joint; round the external surface of the glass tube a solenoid (4) of a fine copper wire was wound. The intensity of the current in the circuit, supplied by two storage batteries of 2 V connected to the solenoid, was varied by a Kohlrausch drum and measured with an instrument of 100 mV measuring limit the inter-

* After beginning our experiments a paper had been published by GREGG [4] describing the use of the floating balance with electromagnetic compensation for measuring gas adsorption.

nal resistance of which was $10\ \Omega$. The final deviation of this instrument was increased to 100 mA by a shunt. The solenoid serves to counterbalance the twisting moment caused by the weight increase of the adsorbent, and, by changing the intensity of the current, to restore the state of equilibrium of the balance-arm referred to the cross line of the telescope. The upper end of the solenoid extended approximately to the centre of the small mild-iron bar. On adequately dimensioning the solenoid the change of current intensity will be directly proportional to the weight increase. The "Melodia extra E" violin string proved to be the most suitable as a torsion thread. The balance part was also placed into a closed glass system of a shape appropriately similar to the balance. The balance part was fixed to the glass system in a way as mentioned before (see the horizontal section of Fig. 1). Since the balance is a zero instrument in this case, too, the amplitude of the balance-arm was reduced by small shock-absorbers (5). The balance was attached through ground joints to the equipment furnishing high vacuum, to the vessel containing the gas, to the MacLeod manometer, and to the Hg manometer. Prior to measurements, the balance was calibrated as follows: instead of adsorbent a small piece of lead was placed in the small silver bucket and the apparatus highly evacuated, then the equilibrium position of the balance-arm was adjusted to the cross line by changing the intensity of current. After this, balance riders of copper wire of known weight were placed, one after another in the small silver bucket, and after evacuating, the current intensity necessary to restore the upturn equilibrium of the balance was measured. If the balance was adjusted so as to be in an equilibrium position at zero current intensity, values deviating from the linear function were obtained with minute weights. This difficulty was eliminated by equilibrating the balance in such a way, that on starting it should attain its equilibrium position at a basic current of at least 10–20 mA. The measuring limit of the amperemeter was chosen at 100 mA because approximately 40 mA current intensity corresponds to a weight change of 20 mg. Plotting the changes in current intensity against loads, a straight line was obtained (Fig. 4).

The correctness of the calibration was controlled in certain intervals by weighing one or two known weights. The calibration curve proved correct even after a longer time.

The precision of our balance is ± 0.02 mg, its sensitiveness, however, can be changed by stretching the torsion thread.

Measurements of gas adsorption were carried out with the pair of adsorbent — adsorbate: active carbon — ammonia. 0.14–0.18 g of activated charcoal was transferred into the small silver bucket. Then the bucket was covered by a thin glass fabric, placed in the torsion balance and subjected to a strong evacuation for an hour. The covering by glass fabric is necessary to prevent losses of carbon caused by the "blow-out" of active carbon, due to

the sudden desorption of gases adsorbed. The part of the balance surrounding the small bucket containing the adsorbent was placed into a water thermostat the temperature of which was kept constant within $0,05^{\circ}\text{C}$ by an ultra-

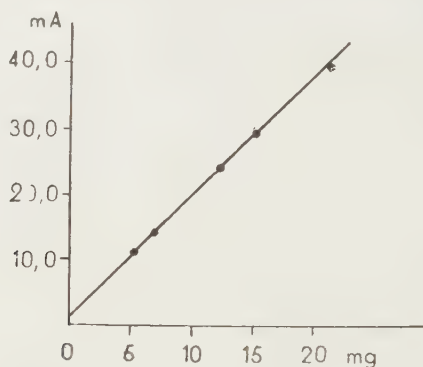


Fig. 4

thermostat. After the temperature became constant, the basic current was adjusted, gas was admitted to the adsorbent, and the intensity of the current compensating the increase in weight was read in intervals of increasing dura-

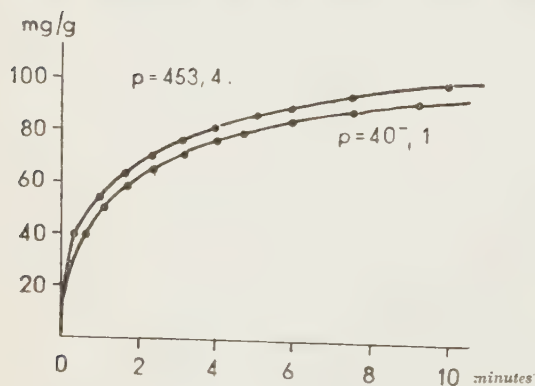


Fig. 5

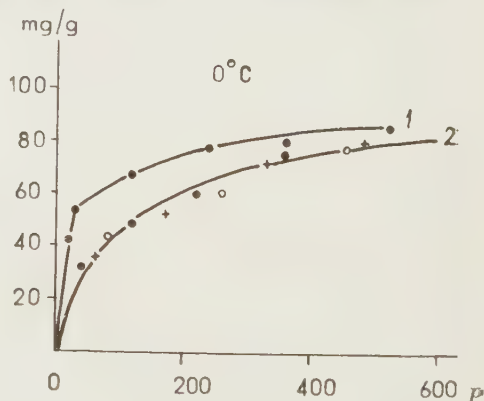


Fig. 6

1: desorption, 2: absorption

tion. During measurements the pressure of gas was kept constant. The curves of adsorption rates were obtained by computing the observed changes in the current intensity in mg with the aid of the calibration curve and plotting these against time. By our balance, the rapid initial period of adsorption could also be measured, for the swingings of the torsion thread were greatly damped. Two curves of adsorption rates taken at 0°C at pressures of ammonia gas of 407,1 and 453,4 Hg mm, respectively, are given in Fig. 5.

An experiment was also carried out during which, after the setting in of the saturation adsorption, the adsorbed gases were desorbed by decreasing the pressure. On the basis of this experiment an adsorption hysteresis of high degree was found with the system active carbon—ammonia (Fig. 6).

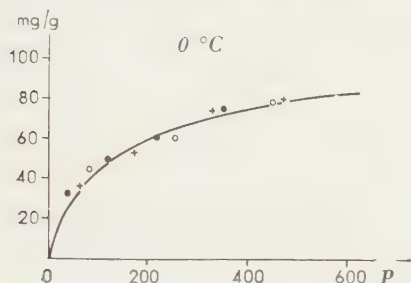


Fig. 7

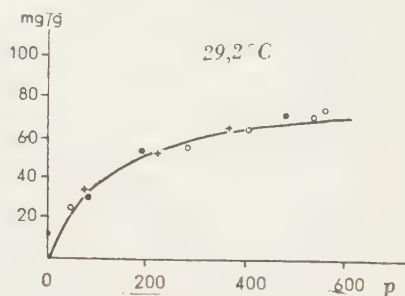


Fig. 8

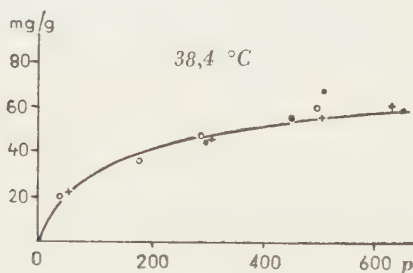


Fig. 9

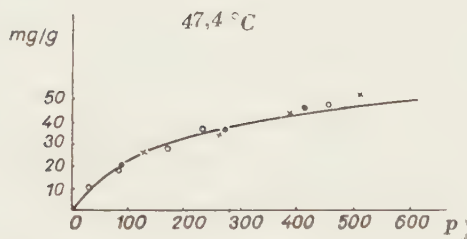


Fig. 10

Measurements of adsorption velocity with the former pair of adsorbent — adsorbate were extended also to establish adsorption isotherms. In these measurements, after the complete desorption, gas of a certain pressure was admitted to the adsorbent, and after allowing to stand for 1—1,5 hours the mA values necessary for restoring the original position of the balance-arm and the equilibrium pressure were read. On increasing the gas pressure, re-

peated readings were made. By converting the mA values to milligrams of adsorbed gas related to 1 g of adsorbent, adsorption isotherms were obtained. Each adsorption isotherm was established with several batches. In every case the values of gas pressure were reduced to 760 mm Hg. On weighing three different adsorbents, the individual isotherms were established at 0, 29,2, 38,4, and 47,4° C. The data are given in Table VII. As shown by Figs. 7, 8, 9 and 10, the experimental data fit with good approximation into one curve.

Table VII

Temperature	Weighed quantity: 0,1680 g Basic current: 49,2 mA					Weighed quantity: 0,1657 g Basic current: 45,9 mA					Weighed quantity: 0,1665 g Basic current: 51,3 mA				
	mA	Δ mA	mg	mg/g	P	mA	Δ mA	mg	mg/g	P	mA	Δ mA	mg	mg/g	P
0° C	62,0	12,8	6,02	35,8	68,7	61,3	15,4	7,35	44,3	89,2	63,2	11,9	5,57	33,4	46,2
	67,7	18,5	8,92	53,1	175,4	66,6	20,7	10,07	60,7	260,0	68,3	17,0	8,17	49,0	125,9
	74,4	25,2	12,35	73,5	338,0	72,1	26,2	12,87	77,5	452,6	71,9	20,6	10,00	60,0	221,8
	76,5	27,3	13,44	79,9	427,7						76,6	25,3	12,42	74,5	354,4
											80,0	28,7	14,15	84,8	509,0
29,2° C	Weighed quantity: 0,1636 g Basic current: 48,0 mA					Weighed quantity: 0,1652 g Basic current: 44,7 mA					Weighed quantity: 0,1690 g Basic current: 50,1 mA				
	59,7	11,8	5,52	33,7	83,0	56,0	11,3	5,26	31,7	86,2	59,3	9,2	4,16	24,6	52,5
	65,9	17,9	8,62	52,7	232,3	63,0	18,3	8,82	53,2	198,0	69,3	19,2	9,26	54,8	287,8
	69,4	21,4	10,43	63,8	376,0	68,8	24,1	11,80	71,2	486,0	72,3	22,2	10,84	64,0	414,5
											74,5	24,4	11,95	70,7	547,9
38,4° C	Weighed quantity: 0,1711 g Basic current: 56,6 mA					Weighed quantity: 0,1752 g Basic current: 61,6 mA					Weighed quantity: 0,1730 g Basic current: 58,0 mA				
	64,2	7,6	3,35	19,5	41,7	69,8	8,2	3,67	20,9	57,3	74,2	16,2	7,75	44,7	310,5
	69,5	12,9	6,08	35,5	180,7	77,8	16,2	7,75	44,2	312,7	77,1	19,1	9,23	53,3	454,1
	73,2	16,5	7,90	46,2	290,7	81,0	19,4	9,39	83,6	508,0	82,9	24,9	12,20	70,5	816,0
	76,8	20,2	9,8	57,3	496,1	82,5	20,9	10,16	57,9	633,5					
47,4° C	Weighed quantity: 0,1783 g Basic current: 59,6 mA					Weighed quantity: 0,1779 g Basic current: 57,0 mA					Weighed quantity: 0,1675 g Basic current: 48,0 mA				
	66,8	7,2	3,15	17,7	50,0	65,0	8,0	3,57	20,1	88,7	52,6	4,6	1,80	10,8	31,7
	69,7	10,1	4,63	26,0	129,0	70,7	13,7	6,45	36,3	273,5	55,0	7,0	3,05	18,2	86,0
	72,2	12,6	5,92	33,2	261,5	73,7	16,7	8,01	45,0	416,0	58,0	10,0	4,58	27,4	174,0
	75,6	16,0	7,65	42,8	387,5						60,9	12,9	6,07	36,3	235,5
	78,2	18,6	8,97	50,3	510,0						64,2	16,2	7,75	46,3	458,5

Isotherms were approximated by Langmuir's equation:

$$a = \frac{a_{\infty} \cdot p}{b + p}$$

In the figures the curves of continuous line give the isotherms calculated by Langmuir's equation: around these isotherms the experimental points obtained at different weighings are indicated by different signs. Values of the constants in the equation of the isotherm were calculated on the basis of data from the lines obtained from the relation

$$a^{-1} = f(p^{-1})$$

At the temperatures applied, the equations of the isotherms are as follows:

$$\text{at } 0^{\circ} \text{C} \quad a = \frac{100 \cdot p}{126 + p}$$

$$\text{at } 29,2^{\circ} \text{C} \quad a = \frac{85,6 \cdot p}{133,3 + p}$$

$$\text{at } 38,4^{\circ} \text{C} \quad a = \frac{65,7 \cdot p}{118,5 + p}$$

$$\text{at } 47,4^{\circ} \text{C} \quad a = \frac{60,5 \cdot p}{172 + p}$$

When establishing isotherms of higher temperatures or at thermogravimetric measurements, the balance-arm and the torsion thread should be protected from heat. For this purpose the metal wire holding the small bucket was surrounded by a water-cooled jacket (6, Fig. 3) of 4 mm inner and 43 mm outer diameters to cool the ascending gases to room temperature. In order to prevent the warming, due to heat conduction of the metal wire holding the small bucket, a metal wire from two parts, connected by a thin glass hook (7, Fig. 3) of 2 cm length was applied.

Other fields of application

In the form described for gas adsorption our balance was applied for thermogravimetric measurements, too. Its use for thermogravimetric measurements offers the advantage of requiring only small quantities of material. The thermal decomposition of $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ was chosen as a thermogravimetric model experiment, 0,03 g of substance previously dried to constant weight *in vacuo*, at 35°C was weighed and completed by pieces of silver so as to attain a basic current of about 90 mA.

High resistance chromium—nickel spirals protected by rings of fire clay which were wound around an aluminium block served for electric heating. The rate of heating was $12^{\circ}\text{C}/\text{minute}$. Our thermogram (Fig. 11) corresponds to that obtained by L. ERDEY, F. PAULIK and J. PAULIK [5].

In the same form our balance is suitable also for measuring the rates of decomposition reactions taking place in the solid phase. Measurements can also be carried out *in vacuo*, eliminating in this way the interfering side

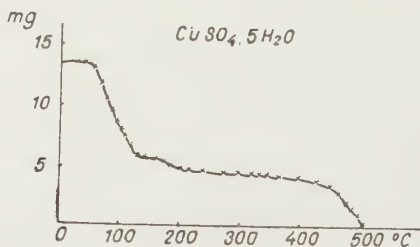


Fig. 11

reactions, originating from the effect between the gaseous product and the residual solid material.

Our torsion balance in the form described for the measurement of gas adsorption can also be used for reaction kinetical investigations of *e. g.* chlorine monoxide, *i. e.* generally in cases when the initial material or the intermediate and end products, respectively, are para- or diamagnetic. On placing the reaction mixture into a strong magnetic field, the process can be followed by weighing. In consequence of the high sensitivity also the change of intermediate products can be followed with an accuracy unattainable by any other method.

The balance can readily be assembled in any laboratory and lends itself to quick and precise measurements.

SUMMARY

By combining the "floating balance" functioning on basis of the Archimedean principle with the torsion microbalance, a balance suitable for determining molecular weight, density, and mixing ratio of gases was evolved. By slight modifications and on completing it by electromagnetical compensation, it is also suitable for measurements of gas adsorption. In appropriate dimensioning, the intensity of the compensating current is directly proportional to the increase in weight. The adsorption rates of the pair adsorbent — adsorbate: active carbon — ammonia were measured and adsorption isotherms approximated by Langmuir's equation established.

In the form applied for measurements of adsorption, the torsion balance proved to be suitable also for thermogravimetric measurements and for the investigations of decomposition reactions taking place in the solid state. Owing to its high sensitivity ($\pm 0,02$ mg) it also lends itself to measurements of magnetic susceptibility.

LITERATURE

1. A. STOCK, G. RETTER: *Z. Phys. Chem.* **119**, 333 (1926); **124**, 204 (1926);
A. STOCK, H. RAMSER, G. EYBER: *ibid.* **163**, 82 (1933).
2. A. STOCK, G. RETTER: *Z. Phys. Chem.* **119**, 333 (1926);
A. STOCK: *ibid.* **139**, 47 (1928).
3. W. NERNST, E. H. RIESENFELD: *Ber.* **36**, 2086 (1902).
4. S. J. GREGG: *J. Chem. Soc.* **1955**, 1438.
5. L. ERDEY, F. PAULIK, J. PAULIK: *Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl.* **7**, 55 (1955).

VIELSEITIG ANWENDBARE TORSIONSWAAGE FÜR DAS CHEMISCHE LABORATORIUM

Z. G. SZABÓ und D. KIRÁLY

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität, Szeged)

Eingegangen am 5. September 1957.

Zusammenfassung

Die nach dem Archimedischen Prinzip funktionierende Schwebewaage vereinigt mit der Torsionsmikrowaage ist zur Bestimmung des Molekulargewichts, der Dichte der Gase, sowie ihres Mischverhältnisses geeignet. Sie ist mit gewisser Modifizierung und mit elektromagnetischer Kompensation ergänzt auch zu Gasadsorptionsmessungen geeignet. Im Falle entsprechender Dimensionierung ist die Intensität des kompensierenden Stromes der Gewichtszunahme linear proportional. Mit dem Adsorbens—Adsorbatum-Paare: Aktivkohle—Ammoniak wurden die Adsorptionsgeschwindigkeiten gemessen und die Adsorptionsisothermen festgestellt, die durch die Langmuirschen Gleichung angenähert wurden.

Die Torsionswaage ist in ihrer bei Adsorptionsmessungen angewendeten Ausführung auch zu thermogravimetrischen Messungen und zur Untersuchung von Zersetzungsreaktionen im festen Zustande anwendbar. Zuzufolge ihrer großen Empfindlichkeit ($\pm 0,02$ mg) ist sie auch bei Messung der magnetischen Suszeptibilität zu verwenden.

МНОГОСТОРОННЕ ПРИМЕНЯЕМЫЕ КРУТЯЩИЕСЯ ВЕСЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

З. Г. САБО и Д. КИРАЙ

(Институт неорганической и аналитической химии Университета, г. Сегед.)

Поступило 5. сентября 1957 г.

Резюме

Объединяя работающие на основании принципа Архимеда «висящие весы» с крутящимися микровесами, авторы сконструировали весы, подходящие для определения молекулярного веса, плотности и отношения смешивания газов. С небольшим видоизменением и применением электромагнитной компенсации, весы являются подходящими и для газоадсорционных взвешиваний. В случае соответствующих размеров интенсивность компенсирующего тока прямопропорциональна приросту веса. Пользуясь в качестве адсорбента активированным углем, а в качестве адсорбата аммиаком, авторы провели

определение скорости адсорпции с одновременным снятием адсорпционных изотерм, к которым приближались с уравнением Лянгмиура.

Крутящиеся весы в применяемом при адсорпционных измерениях виде оказались подходящими и для термогравиметрических измерений и для испытания реакций разложения происходящих в твердой фазы. Вследствие большой их чувствительности ($\pm 0,02$ мг) весы можно применять и для определения магнитной чувствительности.

Prof. Dr. Zoltán G. SZABÓ }
Dezső KIRÁLY } Szeged, Beloiannis tér 7.

UNTERSUCHUNGEN ÜBER VERBINDUNGEN MIT STERANGERÜST, I.

KATALYTISCHE DESACETYLIERUNG VON STEROIDACETATEN

I. DÖRY und I. GERI

(Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest, und Chinoin Arzneimittel- und Chemische Fabrik, Budapest)

Eingegangen am 29. März 1958

Bei synthetischen Umwandlungen von Steroidverbindungen ist es oft der Fall, daß die acylierten Derivate dieser Verbindungen vorliegen (um gewisse empfindliche Gruppen zu schützen oder zwecks Reindarstellung) und eine Abspaltung der Acetylgruppe erforderlich ist. Diese Operation wird meistens durch eine saure bzw. alkalische Hydrolyse in Gegenwart von Wasser, in einem äthanolischen Medium oder aber in anderen, mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln durchgeführt. Bei dieser Behandlung erleidet jedoch die Verbindung außer der Hydrolyse auch andere Umwandlungen auf Einwirkung der Reagenzien (oft durch das Wasser), z. B. Isomerisation, wodurch das gewünschte Produkt nur in niedrigen Ausbeuten erhalten wird.

Wir fanden jedoch, daß die katalytische Desacetylierungsmethode [1], die von ZEMPLÉN entdeckt und seitdem in die Kohlenhydratchemie allgemein eingeführt wurde, die Beseitigung der Acetylgruppen auch in der Steranreihe unter milden Verhältnissen bei völligem Ausschluß aller Art Nebenwirkungen sichern kann, weil in diesem Fall weder ein konzentriertes Hydrolysierreagens, noch Wasser benötigt sind.

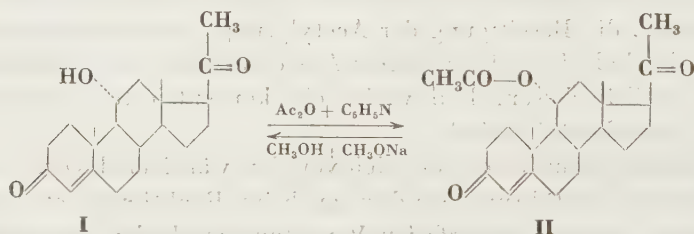
Dieses Verfahren unterscheidet sich von den wäßrigen Hydrolysen nicht nur in der Art der Ausführung, sondern auch im Reaktionsmechanismus. Es gehört auch nicht zu den wasserfreien Verseifungsmethoden, die in Anwesenheit von stöchiometrischen Mengen oder von überschüssigen Natriummethylat verlaufen. Eine Reaktion solcher Art wurde in der Steranreihe von ANTONUCCI, BERNSTEIN, HELLER und WILLIAMS [2] beschrieben. Bei dieser Reaktion werden durch die angewandte erhebliche Menge des Natriummethylats zahlreiche Nebenprozesse initiiert, wodurch sich die Ausbeuten verhältnismäßig niedrig gestalten. Bei der katalytischen Desacetylierung ruft jedoch, wie es von ZEMPLÉN und Mitarbeitern [3, 4] bewiesen wurde, die äußerst geringe Menge an Natriumalkoholat keine Nebenwirkungen hervor, so daß man die erwünschten Produkte in reinstem Zustande mit vorzüglichen Ausbeuten erhält.

Bei vorliegenden Untersuchungen setzten wir uns das Ziel, die Anwendbarkeit der von ZEMPLÉN eingeführten katalytischen Desacetylierung bei den

Umwandlungen von Steroidverbindungen zu überprüfen, d. h. ob sie fähig sei, die an alkoholische, enolische bzw. phenolische Hydroxylradikale gebundenen Acetylgruppen ohne irgendwelchen Veränderungen der Molekularstruktur abzuspalten.

1. Unserer Untersuchungen gemäß veränderte sich die Raumstruktur des Moleküls der Acetate von Steroidalkoholen bei der Desacetylierung nach ZEMPLÉN gar nicht, bzw. erlitten die Doppelbindungen des Ringes oder der Seitenkette keine Schädigungen. Die Desacetylierung des durch Acetylieren von Cholesterin erhaltenen Cholesterylacetates [5] ergab wieder den Ausgangsstoff: das Cholesterin, während wir bei der Desacetylierung des 22(23)-Copro-ergosten-3 α -yl-acetates* mit vorzüglicher Ausbeute 22(23)-Copro-ergosten-3 α -ol [6] erhielten. Auf gleicher Weise konnte das Ergosterylacetat [7] ohne Beschädigung katalytisch dann in Ergosterin überführt werden, wenn der Prozess infolge der geringen Löslichkeit in einem heterogenen System durchgeführt wurde [4].

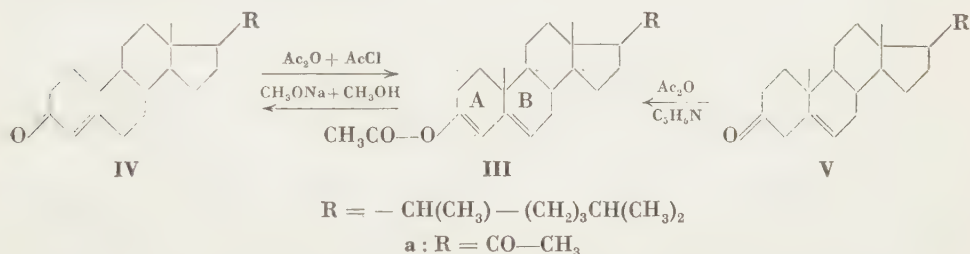
Die Acetoxyderivate von Verbindungen, die am Sterangerüst verschiedene funktionelle Gruppen tragen (wie z. B. die Sexualhormone) können durch die Desacetylierungsmethode nach ZEMPLÉN vorteilhaft behandelt werden. Es wurde z. B. das 11 α -Hydroxy-Progesteron* (I) nach MURRAY und PETERSON [8] in Pyridinlösung mit Essigsäureanhydrid acetyliert, sodann durch Desacetylierung des erhaltenen 11 α -Acetoxy-progesterons (II) in Methanol der Ausgangsstoff (11 α -Hydroxy-Progesteron) zurückgewonnen.



2. Die Enolacetate von Keto- bzw. Aldehydosteroiden wurden auch erfolgreich nach der ZEMPLÉNSchen Methode desacetyliert, wodurch man die entsprechenden Ketone bzw. Aldehyde in vorzüglichen Ausbeuten erhielt. Die 3-keto- Δ^4 -ungesättigten Steroide müssen jedoch besonders erwähnt werden, da sich die Doppelbindungen in den Enolacetaten dieser Verbindungen in den Ringen A und B [9] befinden, und bei ihrer Desacetylierung wieder die α,β -Konjugation des ungesättigten Ketons erscheint. So erhielten wir durch Acetylierung des Δ^4 -Cholesten-3-ons mit Acetylchlorid nach WESTPHAL [9]

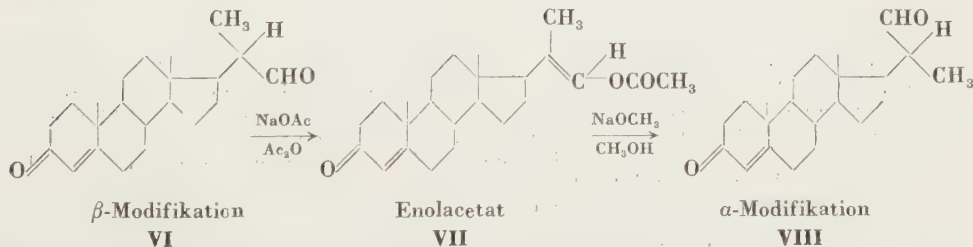
* Das Copro-ergostenylacetat und das 11 α -Hydroxy-Progesteron wurden uns durch das Forschungsinstitut für die Pharmazeutische Industrie, Budapest, zur Verfügung gestellt, wofür wir auch in dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

3-Acetoxy- $\Delta^{3,5}$ -Cholestadien (III), die nach Desacetylierung Δ^4 -Cholesten-3-on (IV) lieferte. Dieselbe Verbindung bildete sich jedoch auch in dem Fall, wenn wir von Δ^5 -Cholesten-3-on (V) ausgingen [10] und dieses mit Essigsäureanhydrid in Pyridin acetylierten, weil das erhaltene Enolacetat, wie schon bewiesen wurde, gleich III ist. So kann die Acetylierung von V unter milderen Umständen durchgeführt werden, wie die von IV, wahrscheinlich darum, weil im α,γ -ungesättigten Keton nur Enolisierung erfolgt, und ein Überschub der Doppelbindung, wie beim α,β -ungesättigten Keton, nicht nötig ist. Unserer Versuchen gemäß kann unter gleich milden Bedingungen (in Pyridin) das Δ^4 -Cholesten-3-on nicht acyliert werden.



Das Progesteron-enolacetat (IIIa) wies im Desacetylierungsprozeß ein vollkommen ähnliches Verhalten auf [9], wobei Progesteron (IVa) in guter Ausbeute erhalten wurde.

Die Desacetylierung der Enolacetate von Steroidaldehyden wurde am Beispiel der Acetylierung bzw. Desacetylierung des 3-Keto- Δ^4 -bisor-Cholen-22-al [11] studiert. Infolge des Asymmetriezentrums am C-atom 20 sind zwei Modifikationen dieser Verbindung bekannt [12]. Die β -Form (VI) wurde von uns nach HERR und HEYL [13] acetyliert und das so erhaltene 22-Acetoxy- Δ^4 -²⁰⁽²²⁾-bisor-Choladien-3-on (VII) nach ZEMPLÉN desacetyliert, wobei sich die α -Modifikation (VIII) des Ketoaldehyds ergab. Die Änderung der Raumstruktur kann dem Verschwinden des Asymmetriezentrums beim Acetylieren bzw. dem Wiedererscheinen desselben beim Desacetylieren zugeschrieben werden.



3. Das Wiedererscheinen des durch Acetylierung gebundenen phenolischen Hydroxyls wurde am Beispiel der Desacetylierung des Östronmonoaceta-

tes [14] studiert, wobei das Östron mit fast quantitativer Ausbeute zurückgewonnen wurde.

Durch die hier vorgelegten Ergebnisse wünschen wir die allgemeine Anwendbarkeit der katalytischen Desacetylierungsmethode nach ZEMPLÉN auch bei Steroidverbindungen zu beweisen. Nachdem bei diesem Verfahren die untersuchten Substanzen nur einer äußerst milden Behandlung (kurzes Kochen in Anwesenheit einer kleinen Menge Natriummethylats) ausgesetzt sind, hoffen wir, daß die Methode auch zur Entscheidung gewisser struktureller Fragen herangezogen werden kann, falls man über die Acetate der fraglichen Verbindungen verfügt.

Beschreibung der Versuche

Desacetylierung von Cholesterylacetat

Eine Suspension von 5,00 g Cholesterylacetat [5] (Schmp. 114—115°; $[\alpha]_D^{20}$: —44,6°) in 50 ml absolutem Methanol wurde in einem mit Rückflußkühler und CaCl_2 -Rohr versehenen Kolben bis zum Sieden erwärmt, 10 ml 0,1 n methanolische Natriummethylatlösung zugegeben und eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten, bis sich die Substanz vollkommen gelöst. Bei dem Abkühlen kristallisierte die Verbindung rasch aus. Nach Stehenlassen übernacht im Eisschrank wurden die Kristalle abfiltriert, mit wenig kaltem Methanol gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 4,20 g (93,2%) Cholesterin, Schmp. 150—153°; $[\alpha]_D^{20}$: —28,4° (in Äther, $c = 1,55$) bzw. $[\alpha]_D^{20}$: —35,2° (in Chloroform, $c = 1,13$) in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur [15]. Mit authentischem Cholesterin zeigte sich keine Schmelzpunktniedrigung.

Desacetylierung von Coproergostenyl-acetat

Eine Suspension von 5,00 g $\Delta^{22(23)}$ -Coproergosten-3 α -yl-acetat (6) (Schmp. 115—119°; α_D^{20} : +13,7°) in 50 ml absolutem Methanol wurde bis zum Sieden erwärmt, 10 ml 0,1 n Natriummethylatlösung zugegeben, sodann eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten, bis sich die Substanz vollkommen löste. Nach Aufbewahren im Eisschrank war die Ausbeute 4,40 g (97,3% d. Th.) $\Delta^{22(23)}$ -Coproergosten-3 α -ol, Schmp. (145)—149—150°; $[\alpha]_D^{18}$: —4,10° (in Chloroform, $c = 4,85$). BARTON und Mitarbeiter [6] geben Schmp. 149—150° und $[\alpha]_D$: —4° an.

$\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}$ (400,66). Ber. C 83,93; H 12,08%. Gef. C 83,83; 83,56; H 11,94; 11,98%.

Desacetylierung von Ergosterylacetat

a) Im heterogenen System: 5 ml 0,1 n Natriummethylatlösung wurden einer siedenden Suspension von 5,00 g Ergosterylacetat [7] (Schmp. 173—175°; $[\alpha]_D$: —95°) in absolutem Methanol (195 ml) zugesetzt, dann das Gemisch 5 Stunden gekocht. Obwohl sich die Substanz nicht vollkommen löste, verläuft die Desacetylierung befriedigend. Durch Abkühlen des Gemisches ergab sich 4,30 g (95,3%) Ergosterin vom Schmp. 159—161°; $[\alpha]_D^{15}$: —121° (in Chloroform, $c = 2,76$). Die Übereinstimmung der physikalischen Konstanten des Produktes mit den Angaben der Literatur [16], sowie der Misch-Schmp. (156—160°) beweisen die Vollkommenheit der Desacetylierung.

b) In homogener Lösung: Eine Lösung von 5,00 g Ergosterylacetat in 50 ml absolutem Isopropylalkohol wurde bei Siedetemperatur mit 10 ml 0,1 n methanolischer Natriummethylatlösung desacetyliert (nur 15 Minuten Kochen war dazu nötig). Ausbeute: 4,16 g (92,2%) eines schwach gelblichen Produktes, Schmp. (139)—146—148°; $[\alpha]_D^{17}$: —109,5° (in Chloroform, $c = 1,78$). Aus Äthylacetat mehrmals umkristallisiert, Schmp. 158°; $[\alpha]_D^{15}$: —125,4°.

Acetylierung und Desacetylierung des 11 α -Hydroxyprogesterons

1,00 g 11 α -Hydroxyprogesteron (I; Schmp. 162—165°; $[\alpha]_D^{25} + 160^\circ$) wurden bei Zimmertemperatur mit einem Gemisch von 30 ml Pyridin und 30 ml Essigsäureanhydrid nach PETERSON und MURRAY [8] acetyliert (16 Stunden). Nachdem das Gemisch auf 125 g Eis gegossen wurde, kristallisierten 1,01 g 11 α -Acetoxyprogesteron (II) aus, Schmp. 172—173°; $[\alpha]_D^{25} + 138^\circ$ (in Aceton, $c = 1,25$). Der Schmelzpunkt stimmt mit den Literaturangaben überein, für das Drehungsvermögen geben jedoch einige Forscher [17] etwas höhere Werte an.

Eine heiße Suspension von 0,50 g 11 α -Acetoxyprogesteron (II) in 5 ml absolutem Methanol wurde mit 1 ml 0,1 n Natriummethylatlösung versetzt, das schwach gelbliche Gemisch 10 Minuten gekocht (vollkommene Lösung), sodann mit einigen Tropfen Essigsäure neutralisiert, abgekühlt, und das 11 α -Hydroxyprogesteron (I) nach Wasserzugabe auskristallisiert; 0,40 g (90,2% d. Th.), Schmp. (140)—144—146°. Aus Äthanol umkristallisiert erhöhte sich der Schmelzpunkt auf (160)—162—164°. Mit der Ausgangssubstanz vermischt zeigte sich keine Schmelzpunktserniedrigung. Das Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{25} + 167^\circ$ (in Äthanol, $c = 1,52$) stand in guter Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert.

Desacetylierung des Cholestenon-enolacetats

Eine heiße Suspension von 4,27 g 3-Acetoxy- $\Delta^3,5$ -cholestadien [9] (Cholestenon-enolacetat, III; Schmp. 80—82°, $[\alpha]_D^{25} - 93,3^\circ$) in 100 ml absolutem Methanol wurde mit 5 ml 0,1 n Natriummethylatlösung versetzt. In 3 Minuten fand vollkommene Lösung statt. Die zitronengelbe Lösung wurde noch 30 Minuten gekocht, mit Eisessig neutralisiert, sodann abgekühlt und das Produkt kristallisiert. Ausbeute: 3,50 g (91,1% d. Th.) Δ^4 -Cholesten-3-on (IV), Schmp. nach Filtrieren und Trocknen 80—82°, $[\alpha]_D^{25} + 87,1^\circ$ (in abs. Äthanol, $c = 2,82$). Misch-Schmp. mit authentischem Cholestenon [18]: 80—82°.

Versuche zur Acetylierung des Δ^4 - und Δ^5 -Cholestenons in Pyridinlösung

a) 3,85 g Δ^4 -Cholesten-3-on [18] (IV; Schmp. 80—82°; $[\alpha]_D^{25} + 88,3^\circ$) wurden in ein Gemisch von 7,7 ml Essigsäureanhydrid und 7,2 ml Pyridin gestreut und 1 Stunde am Wasserbad erwärmt (die Substanz löste sich in 10 Minuten), sodann 1,3 ml Wasser der warmen Lösung zugesetzt und die Lösung nach Abkühlen kristallisiert; 3,50 g weißes Pulver, Schmp. 80—82°; $[\alpha]_D^{25} + 75^\circ$ (in abs. Äthanol, $c = 0,85$). Das positive Drehungsvermögen, sowie die Werte der Elementaranalyse deuten an, daß keine Acetylierung der Substanz stattfand. Mit der Ausgangssubstanz vermischt, zeigte das Produkt keine Schmelzpunktserniedrigung, während mit Cholestenonacetat eine starke Depression (Schmp. 63—66) wahrnehmbar war.

$C_{27}H_{44}O$ (384,62) Ber. C 84,31; H 11,53. Gef. C 84,13; 84,60; H 11,29; 11,39%.

b) 3,85 g Δ^5 -Cholesten-3-on [10] (V; Schmp. 124—127°; $[\alpha]_D^{25} - 7,4^\circ$) wurden in einem Gemisch von 7,7 ml Essigsäureanhydrid und 7,2 ml Pyridin 1 Stunde am Wasserbad erwärmt (Lösen erfolgte in 3 Minuten). Nach Zerlegung des überschüssigen Anhydrids mit der vorangehend angegebenen Methode durch Wasserzugabe (1,3 ml), wurde die Lösung gekühlt, um das Cholestenon-enolacetat auszukristallisieren (3,30 g; 77,3%), Schmp. nach Trocknen über Phosphorpentoxid 75—82° (nicht scharf); $[\alpha]_D^{18} - 86,8^\circ$ (in Chloroform, $c = 0,80$). Aus Äthanol umkristallisiert, erhielt man das 3-Acetoxy- $\Delta^3,5$ -cholestadien (III), Schmp. 80—82°, welches mit dem aus Δ^4 -Cholestenon durch Acetylchlorid hergestellten Enolacetat [9] vermischt, keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte. Sein Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{19} - 102^\circ$ (in Chloroform, $c = 0,69$) sowie seine Analysenwerte entsprachen der Erwartung.

$C_{29}H_{46}O_2$ (426,66) Ber. C 81,63; H 10,87. Gef. C 81,41; 81,72; H 10,52; 10,78%.

Desacetylierung des Progesteron-enolacetats

Eine Suspension von 1,00 g Progesteron-3-enolacetat [9] (IIIa; Schmp. 132—135°; $[\alpha]_D^{25} - 40,5^\circ$) in 10 ml absolutem Methanol wurde mit 2 ml 0,1 n Natriummethylatlösung versetzt (die Lösung wurde augenblicklich gelb) und auf dem Wasserbad bis zum Sieden erwärmt, wodurch sich die Substanz löste. Nach mildem Kochen für 30 Minuten wurde die Lösung mit einigen Tropfen Eisessig neutralisiert, sodann die heiße Flüssigkeit mit Knochen-

kohle entfärbt und filtriert. Das warme Filtrat wurde in kleinen Anteilen mit 12 ml Wasser versetzt, und die Kristallisation durch Reiben beschleunigt. Nach einigen Stunden Eiskühlung wurden die Kristallen abfiltriert, mit 50% Methanol gewaschen. Ausbeute: 0,82 g (92,8% d. Th.) weißes Pulver, Schmp. (122)—125—127°; $[\alpha]_D^{18} : +157^\circ$ (in Dioxan, $c = 1,27$). Obwohl der letztere Wert etwas niedriger ist als die Literaturangaben [11], beweisen die Daten der Mikroanalyse, daß das erhaltene Progesteron (IVa) von entsprechender Qualität war.

$C_{21}H_{30}O_2$ (314,45) Ber. C 80,21; H 9,62. Gef. C 80,25; 80,22; H 9,59; 9,63%.

Überführung des β -Keto-bisnor-Cholenaldehyds zur α -Modifikation

3,29 g 3-Keto- Δ^4 -bisnor-cholen-22-aldehyd [11] (VI; Schmp. 158—160°; $[\alpha]_D : +81,6^\circ$) wurden nach HERR und HEYL [12] in 100 ml Essigsäureanhydrid in Anwesenheit von 1,7 g Natriumacetat durch 6 Stunden langes Kochen acetyliert. Das Gemisch wurde im Vakuum zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Chloroform extrahiert und die Lösung wieder zur Trockne verdampft. Das erhaltene Harz (3,80 g) zeigte ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{18} : +41,8^\circ$ (in Chloroform, $c = 1,25$). Die Gewichtszunahme zeigt die Bildung eines Monoacetats an, das positive Drehungsvermögen deutet auf die Acetylisierung der Aldehydgruppe hin (im Falle der Acetylierung der Ketogruppe müßte ein starkes negatives Drehungsvermögen auftreten, vgl. [9]). Das erhaltene Produkt ist daher hauptsächlich 22-Acetoxy- $\Delta^4,20(22)$ -bisnor-choladien-3-on (VII, Aldehyd-enolacetat).

Eine Lösung von 3,20 g rohen Enolacetats (VII) in 42 ml absolutem Methanol wurde mit 10 ml 0,1 n Natriummethylatlösung versetzt, das Gemisch 15 Minuten gekocht, sodann mit Eisessig neutralisiert. Nach Abkühlen und zeitweiser Wasserzugabe kristallisierten 2,20 g (77,5%) eines weißen Produktes aus. Nach Umkristallisieren aus Isopropylalkohol Schmp. 150—154°; $[\alpha]_D^{17} : +107^\circ$ (in Chloroform, $c = 1,55$). Das erhöhte Drehungsvermögen, sowie die Analysenwerte zeigen an, daß wir jene α -Modifikation des 3-Keto- Δ^4 -bisnor-cholen-22-aldehyds (VIII) erhielten, die durch HERR und Mitarbeiter beschrieben wurde [12].

$C_{22}H_{32}O_2$ (328,48) Ber. C 80,44; H 9,83. Gef. C 80,35; 80,56; H 9,85; 10,05%.

Desacetylierung von Östron-acetat

Eine Lösung von 0,50 g Östron-acetat [14] (Schmp. 125—126°) in 5 ml absolutem Methanol wurde bis zum Sieden erwärmt, sodann mit 1 ml 0,1 n methanolischer Natriummethylatlösung versetzt, und weitere 5 Minuten gekocht. Durch Abkühlen wurde das Östron auskristallisiert. Ausbeute: nach Trocknen 0,43 g (99,5% d. Th.), Schmp. 252—254°; $[\alpha]_D^{20} : +155^\circ$ (in Dioxan, $c = 0,90$), in guter Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur [19]. Mit authentischem Östron vermischt, zeigte das Produkt keine Schmelzpunktniedrigung.

Verfasser sprechen ihren aufrichtigen Dank den Leitern der Chemischen Fabrik Chinoin sowie Herrn Prof. Dr. D. BEKE, Vorstand des Instituts für Organische Chemie, für ihren Beistand aus, der die Durchführung vorliegender Arbeit ermöglichte. Dank gebührt auch Frl. I. BATTA für die Ausführung der Mikroanalysen, ferner Frau E. HOLCZHAKKER-SMUDLA für ihre Mithilfe bei der experimentellen Arbeit.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Verfasser bewiesen, daß die von ZEMPLÉN entwickelte und in die Chemie der Kohlenhydrate eingeführte Methode der katalytischen Desacetylierung auch beim Abbau der Acetoxyderivate von Verbindungen mit Sterangerüst ohne irgendwelche Veränderungen der Molekülstruktur allgemein verwendet werden kann.

2. Mit Hilfe der Desacetylierung nach ZEMPLÉN wurden aus Steroidacetaten Alkohole bzw. Phenole, während aus Enolacetaten Aldehyde bzw. Ketone mit vorzüglichen Ausbeuten hergestellt.

3. Aus 3-Acetoxy- $\Delta^{3,5}$ -dienen erhielt man 3-Keto- Δ^4 -sterioide. Die genannten Acetate können sowohl aus 3-Keto- Δ^4 -steroiden (durch Acetylchlorid), wie auch aus 3-Keto- Δ^5 -steroiden (durch Acetanhydrid in Pyridinlösung) hergestellt werden.

4. Das Beispiel des 3-Keto- Δ^4 -bisnor-cholen-22-als zeigt, daß falls die Acetylierung mit dem Verschwinden des Asymmetriezentrums verbunden sein sollte, nach der Desacetylierung eine Konfigurationsänderung auftreten kann.

LITERATUR

1. G. ZEMPLÉN: Ber. **59**, 1258 (1926).
2. R. ANTONUCCI, S. BERNSTEIN, M. HELLER, J. H. WILLIAMS: J. Org. Chem. **17**, 1446 (1952).
3. G. ZEMPLÉN, E. PACSU: Ber. **62**, 1613 (1929).
4. G. ZEMPLÉN, Á. GERECS, J. HADÁCSY: Ber. **69**, 1827 (1936).
5. F. REINITZER: Monatsh. f. Chem. **9**, 428 (1888).
6. D. H. R. BARTON, J. D. COX, N. J. HOLNESS: J. Chem. Soc. **1949**, 1771.
7. A. HARRY, STANSBURY, JR.: J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1243 (1943).
R. C. ANDERSON, R. STEVENSON, F. S. SPRING: J. Chem. Soc. **1952**, 2903.
8. H. C. MURRAY, D. H. PETERSON: U. S. P. 2.602.769 (1952); Chem. Abstr. **46**, 8332 (1952);
D. H. PETERSON, H. C. MURRAY: J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1871 (1952).
9. U. WESTPHAL: Ber. **70**, 2134 (1937);
H. H. INHOFFEN: Ber. **69**, 2141 (1936).
10. A. BUTENANDT, J. SCHMIDT-THOMÉ: Ber. **69**, 886 (1936);
L. RUZICKA, W. BOSSHARD: Helv. Chim. Acta **20**, 244 (1937);
L. F. FIESER: J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5421 (1953).
11. D. A. SHEPHERD, R. A. DONIA, J. A. CAMPBELL, B. A. JOHNSON, R. P. HOLYSZ, G. SLOMP,
J. E. STAFFORD, R. L. PEDERSON, A. C. OTT: J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1212 (1955).
12. M. E. HERR, F. W. HEYL: J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3627 (1952).
13. F. W. HEYL, M. E. HERR: J. Amer. Chem. Soc. **72**, 2617 (1950).
14. R. P. JACOBSON: J. Biol. Chem. **171**, 61 (1947).
15. I. HEILBRON: Dictionary of Org. Comp. (London) 1946, Vol. 1, p. 544.
16. I. HEILBRON: Dictionary of Org. Comp. (London) 1946, Vol. 2, p. 9.
17. J. FRIED, R. W. THOMA, J. R. GERKE, J. E. HERZ, M. N. DONIN, D. PERELMAN: J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3962 (1952);
O. MANCERA, J. ROMO, F. SONDERHEIM, G. ROSENKRANZ, C. DJERASSI: J. Org. Chem. **17**, 1066 (1952).
18. R. V. OPPENAUER: Rec. trav. Chim. Pays-Bas, **56**, 137 (1937); Org. Synth. Coll. (New-York) 1955, Vol. 3, p. 207.
19. I. HEILBRON: Dictionary of Org. Comp. (London) 1946, Vol. 3, p. 312.

INVESTIGATIONS ON COMPOUNDS OF STERANE SKELETON, I.

Catalytic deacetylation of steroid acetates

I. DÓRY and I. GERI

(Institute of Organic Chemistry, Technical University, Budapest, and Chinoin Factory of Drugs and Chemicals, Budapest)

Received March 29, 1958

Summary

1. It was found that the ZEMPLÉN method of catalytic deacetylation introduced in the chemistry of hydrocarbons can also successfully be applied, in general, for the decomposition of the acetoxy derivatives of compounds of sterane skeleton, without any alterations in the structure of their molecules.

2. By the ZEMPLÉN method of deacetylation, the authors prepared alcohols and phenols, respectively, from steroid acetates, further aldehydes and ketones from enol-acetates in excellent yields.

3. From 3-acetoxy- $\Delta^{3,5}$ -dienes 3-keto- Δ^4 -steroids were obtained. The mentioned acetates can be produced either by acetyl chloride from 3-keto- Δ^4 -steroids or by acetic anhydride in a pyridine medium from 3-keto- Δ^5 -steroids.

4. The case of 3-keto- Δ^4 -bisantholene-22-al served as an example proving that certain changes of configuration may occur after deacetylation when the previous acetylation was combined with the disappearance of the center of asymmetry.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СОЕДИНЕНИЙ СО СТЕРАНОВЫМ СКЕЛЕТОМ, I.

Каталитическое дезацетилирование стероид-ацетатов

И. ДЭРИ и И. ГЕРИ

(Институт органической химии Технического Университета, г. Будапешт, и Завод фармацевтических и химических препаратов «Хиноин», г. Будапешт.)

Поступило 29. марта 1958 г.

Резюме

1. Авторы установили, что введенное Земплем в химию углеводов каталитическое дезацетилирование вообще применимо и для расщепления ацетокси-производных соединений стеранового скелета, без изменения структуры их молекул.

2. С помощью дезацетилирования Земплена авторы из ацетатов стероидов получили с хорошим выходом спирты, соответственно фенолы, а из энолацетатов стероидов — альдегиды, соответственно кетоны.

3. Дезацетилирование 3-ацетокси- $\Delta^{3,5}$ -холестадиена (III) привело к Δ^4 -холестен-3-он-у (IV). Обнаружили, что эноль-ацетат III получается из Δ^5 -холестен-3-он-а (V) уже даже в мягких условиях (в пиридине, с помощью ацетангидрида), в то время, как из Δ^4 -холестен-3-он-а (IV) он образуется только при более энергичном действии (спомощью ацетилхлорида).

4. На примере 3-кето- Δ^4 -биснор-холен-22-ал-а показали, что если ацетилирование сопровождается исчезновением центра ассиметрии, тогда после дезацетилирования может наступить изменение конфигурации.

István DÖRY, Budapest, IV. Újpest, Tó u. 1—3.

István GERI, Budapest, IV. Újpest, Tó u. 1—3.

INVESTIGATIONS ON CATALYSTS, XXVI.*

INVESTIGATIONS ON MIXED CATALYSTS, I.

INVESTIGATION OF THE ACTIVITY OF NICKEL-MAGNESIUM FORMATE MIXED CATALYSTS

Z. CSÚRÖS, J. PETRÓ and P. KÖNIC

(*Institute of Organic Chemical Technology, Technical University, Budapest*)

Received April 21, 1958

Introduction

The aim of the present study was the investigation of the effectiveness of the extremely active hydrogenation catalysts prepared by reduction of mixed crystals (nickel and magnesium formate), a method described in the last years in literature [1—7]. Various model substances, pressures and additions were applied in our studies.

Earlier studies

Since long time it is known that the active metal component of a catalyst is the more efficient the greater the surface is in which it is distributed. Obviously, it was attempted to prepare catalysts with a maximum dispersion (atomic state) of the active metal. In earlier methods, the corresponding compounds (carbonate, hydroxide) were precipitated from the solutions of metal salts by bases (as Na_2CO_3 , NH_3). However, gels and crystals proved in this case to form simultaneously and thus the reduction of the substance afforded catalysts of a coarse dispersion [1].

Recently, the initial substances are metal salts containing an active metal in their crystal lattice at the corresponding dispersity. It is a requirement of extreme importance that the catalyst should retain this high dispersity, even at the elevated temperatures of reduction (and in given cases, of hydrogenation, respectively) as well. Both requirements are met by substituted mixed crystals or double salts consisting of an active metal and of the salt of an inactive metal which latter is not reduced at the reduction temperature of the active metal. The prerequisites for the formation of mixed crystals without interstices by the two metals are: 1. metals should possess identical valences and 2. diameters of the metal ions should be equal. The following (divalent) metals

* Z. CSÚRÖS, J. PETRÓ and J. HEISZMANN: Investigations on Catalysts, XXV. Acta Chim. Hung. 17, 309 (1958).

meet these requirements [2]: Ni (0,78 Å), Mg (0,78 Å), Co (0,82 Å) and Zn (0,83 Å). Of the oxides of these metals, those of magnesium and zinc are not reducible [3, 4] and thus appear to be suitable inactive components.

With respect to the anion, it is expected that its salt formed with the active metal should decompose below or not much over the minimum temperature required for the reduction of the active metal, during formation of oxide or metal (in the case of oxide formation, this oxide should be reducible to metal). These requirements are fulfilled by nickel formate and oxalate. Although the decomposition temperature of nickel formate ($\text{Ni}(\text{OOCH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) is 350° , it is reduced to 280° , at already 3% content of magnesium formate, whereas nickel oxalate decomposes ($\text{Ni}(\text{OCC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) at 320° [5].

In catalysts prepared in this way, by reducing mixed crystals, the thermodiffusion of nickel is slow. Thus, metal particles of atomic dispersion in the crystal lattice of the salt can combine only into small crystallites. Consequently, catalysts possess extremely high activities and large surfaces. The latter depend on the content of nickel and can attain 270 sq.m./g. [6], in contrast to the mean surface of 25—35 sq.m./g. in Raney-nickel.

LANGENBECK and GILLER [1] prepared mixed crystals of adequate composition by the evaporation of combined solutions of nickel and magnesium formate mixed in the desired proportion. However, the product was inhomogeneous, due to differences in the solubilities of nickel and magnesium formate [6]. To eliminate this it is practical to apply fractionated crystallization or quick simultaneous precipitation [6]. A more complicated method consists of spraying into an area, heated by infrared irradiation the mixture, in an adequate proportion, of dilute aqueous solutions of nickel and magnesium formate [7].

Catalyst is prepared from the mixed crystals by reduction in a current of hydrogen. The temperature applied in the case of formate ranges 280— 350° , the duration of reduction depending on composition and temperature. The duration of reduction is the longer the lower the content of nickel is in the catalyst [1] and, respectively, the higher the temperature applied [8]. Whilst LANGENBECK and GILLER [1] suggest reduction for 3—4 hours at 300° , formate catalysts were uniformly reduced for 12 hours at 350° , by RIENÄCKER and co-workers [6], thus obtaining a Ni—MgO catalyst.

The energy content of the catalyst is in proportion to the surface [6, 8], indicating that the special activity is due, instead of anomalies of the lattice, to the extreme extent of surface, *i. e.* a purely surface effect.

Effectiveness was determined by RIENÄCKER and co-workers [6] by hydrogenating cinnamic methylate at room temperature and ordinary pressure whereas LANGENBECK and DREYER [7] similarly treated cyclohexene. The activity of the formate catalysts with both model substances showed a maximum at about 20% of nickel content.

Good results were obtained with these catalysts in the vapour phase hydrogenation of benzene as well [6, 9].

It was also observed that minute amounts of certain bases are capable of increasing the rates of hydrogenation in the presence of Raney-nickel [10, 11, 12].

Experimental technique

The apparatus and the method of measurement applied under atmospheric and higher pressures were the same as described earlier [13]. The equipment was also the same, with the exception that a shaking machine at a rate of 100 shakings/minute was used in place of magnetic stirring in all cases when this was necessary due to the strongly ferromagnetic properties of the catalyst.

Experiments under atmospheric pressure were carried out at room temperature whereas those under higher pressures (30 atm. in the cold) at 150° and 170°, respectively, in the case of veratrol.

Eugenol, cyclohexene, benzaldehyde, acetone, acetophenone, benzophenone, benzyl cyanide and veratrol served as model substances. The calculated values of hydrogen uptake are shown in the figures by horizontal dotted lines.

Anhydrous ethanol was used as solvent, in quantities of 0,2 mole (in experiments under atmospheric pressure), and of 0,6 mole, respectively (in experiments under higher pressures).

The amounts of catalyst throughout ranged 1 ml (in experiments under atmospheric pressure) and 2 ml, respectively, (in experiments under higher pressures).

In the experiments where promoter was applied, the quantity of dimethylaniline ranged 0,001 mole and 0,0001 mole, respectively.

Own experiments

1. *Preparation and analysis of catalysts*

Catalysts were prepared by the method described by RIENÄCKER and co-workers [6].

Analysis of mixed formates by methods described in literature (electrogravimetric precipitation of nickel, gravimetric determination of magnesium [6]) being cumbersome and requiring much time, it appeared practical to evolve a simple quick process. There is a suggestion in literature [6] that nickel can be precipitated from a solution containing ammonium chloride also in the presence of Mg^{2+} ions when ethanolic dimethyl glyoxime is applied. Utilizing this suggestion, experiments were carried out and it was found that at a concentration of 12 g NH_4Cl /lit. the results agreed, within the error limits of analysis, with quantities of nickel weighed, even in the presence of higher concentrations of Mg^{2+} .

Magnesium was determined by volumetry, with the use of chelatometric titration [14] of the filtrate obtained after the precipitation of nickel. This method of determination is rather specific in respect to magnesium and its accuracy approximates that of gravimetric processes.

Table I
Comparison of the results of nickel determinations

		In the presence of		
		12 g NH_4Cl /lit.		12 g NH_4Cl + 0,4 g Mg^{2+} /lit.
Weight of nickel-dimethyl glyoxime precipitate, g	1	0,2346	0,2342	0,2346
	2	0,2344	0,2351	0,2345
	3	0,2347	0,2344	0,2351
Mean value		0,23457	0,23457	0,23473
Expressed as Ni, g		0,04769	0,04769	0,04773
Weighed Ni, g		0,04772	0,04772	0,04772
Deviation, %		-0,063	-0,063	+0,021

Table II
Comparison of the results of magnesium determinations

		From the filtrate of the nickel determination	
		1	2
Quantity of 0,01 N complexone (f = 0,9736) consumed, ml	1	10,23	10,25
	2	10,24	10,25
	3	10,25	10,21
	4	10,21	10,24
	5	10,21	10,24
	6	10,22	10,25
	7	10,24	10,22
Mean value		10,231	10,238
Expressed as Mg, mg		2,4226	2,4241
Weighed Mg, mg (as $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)		2,4200	2,4200
Deviation, %		+0,108	+0,168

The analysis was carried out as follows.

A sample of 2—5 g of Ni—Mg mixed formate (depending on its nickel content) was weighed at an accuracy of 0,1 mg into a 200 ml Erlenmeyer flask, 10 ml of distilled water and 10 ml of concentrated sulphuric acid added and the mixture evaporated to half its volume over a wire mesh hotplate. To prevent the loss of liquid particles, a small funnel was placed in the mouth of the flask. On cooling, the white precipitate, if appearing, was dissolved by 20 ml hot distilled water and the acidity of the solution reduced by adding, under cooling by water, 60 ml of 20% sodium hydroxide. The cold solution was washed into a 200 ml measuring flask and filled up to volume.

An aliquot of the stock solution corresponding to 20—50 mg of nickel was treated with 50 ml of an ammonium chloride solution of 100 g/lit. concentration, completed with distilled water to 150 ml, boiled, the boiling liquid treated with 30 ml of 1% ethanolic solution of dimethyl glyoxime and alkalinized to pH 9 by concentrated ammonium hydroxide added dropwise (1 to 1,8 ml). After allowing the mixture to stand for 1 hour on a water bath, it was filtered, while hot, by a sintered glass filter G4. The precipitate was washed by 100 ml hot distilled water, the filters placed in crucibles or on porcelain plates and dried in a drying box at 120°. After attaining constant weight (1,5 hours) the filters were cooled in a desiccator and weighed.

Magnesium was determined in the filtrate of the nickel precipitation. Depending on the content of magnesium, the cool filtrate was completed to 500 ml or evaporated and completed to only 200 ml, and a quantity of aliquot taken so as to consume 10—50 ml of 0,01 M complexone (2—10 mg of Mg). On completing the volume of this aliquot to 50 ml with distilled water, 2 ml of concentrated ammonium hydroxide and 6 drops of a solution of eryochromeblack-T indicator were added and titrated with a standard solution of 0,01 M complexone III.

Calculation of results:

$$\text{Ni}_g : \frac{S \cdot 0 \cdot 2033 \cdot 200}{A_1} \text{ g}$$

$$\text{MgO}_g : \frac{F \cdot f \cdot 4 \cdot 032 \cdot 10^{-4} \cdot 200 \cdot M}{A_1 A_2} \text{ g}$$

$$\text{Ni, \%} : \frac{\text{Ni (g)}}{B} \cdot 100 \quad \frac{\text{Ni}_g}{B} \cdot 100$$

$$\text{MgO, \%} : \frac{\text{MgO}_g}{B} \cdot 100 \quad (\text{Content of Ni and MgO of the mixed crystals})$$

$$\text{Ni, \% by weight} : \frac{\text{Ni}_g}{\text{Ni}_g + \text{MgO}_g} \cdot 100$$

$$\text{Ni, mole \%} : \frac{\text{Ni}_g : 58,69}{\text{Ni}_g : 58,69 + \text{MgO}_g : 40,32} \cdot 100$$

where S is the weight of the nickel dimethyl glyoxime precipitate, A_1 the volume of the aliquot of stock solution, B the weight of Ni—Mg mixed crystals weighed, F the quantity of standard 0,01 M complexone consumed, of the titer of standard 0,01 M complexone solution, M the volume of the measuring flask applied on dilution of the filtrate for the determination of nickel, and A_2 the volume of aliquot taken from the stock solution of magnesium.

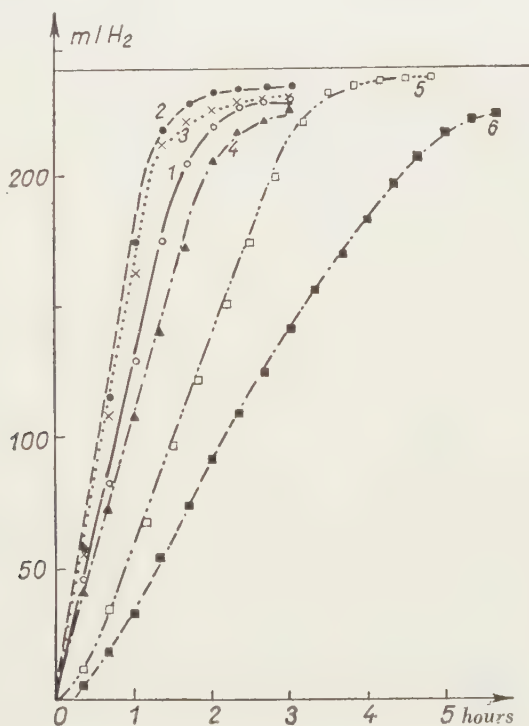


Fig. 1. Effect of temperature of reduction and of quantity of promotor on the hydrogenation of eugenol in the presence of catalyst K2

1. Reduction at 315° without promotor, 2. Reduction at 315° with 0,001 mole of dimethylaniline, 3. Reduction at 315° with 0,0001 mole of dimethylaniline, 4. Reduction at 315° in the presence of catalyst repeatedly used, 5. Reduction at 350° without promotor, 6. Reduction at 350° with 0,001 mole of dimethylaniline

The data of catalysts prepared are shown in Table III. (continued)

The reduction of catalysts was carried out in a tube furnace, in a quartz tube of 30 mm diameter at 315° , processing for 4—10 hours. Experiments undertaken to establish the optimum temperature are summarized by curves 1 and 5 in Fig. 1. It appears that with eugenol the temperature suggested by LANGENBECK and GILLER [1] is more favourable than that proposed by RIENÄCKER and co-workers. A change in the duration of reduction, when not exceeding the limits previously mentioned, did not cause appreciable alterations in activity.

Under identical conditions of preparation the activity of catalysts produced to be the same.

2. Investigation of the effectiveness of catalysts

The effectiveness of catalysts with various substrates under atmospheric and higher pressures and with additions of dimethylaniline is disclosed in Figures 2—13.

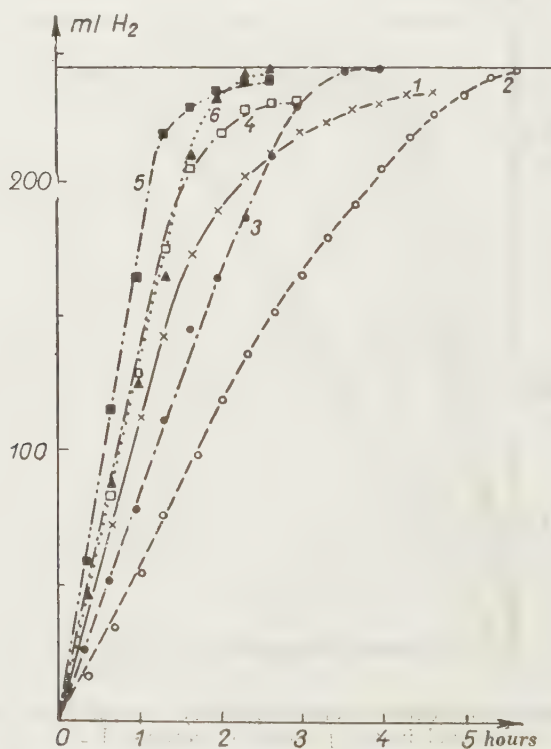
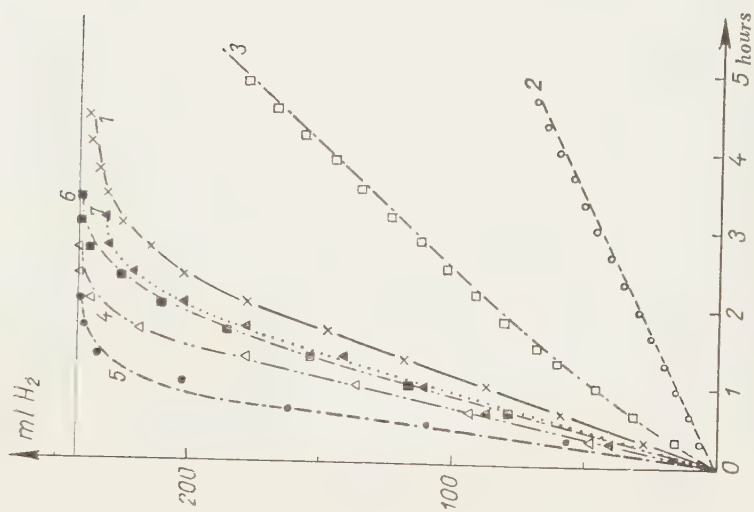
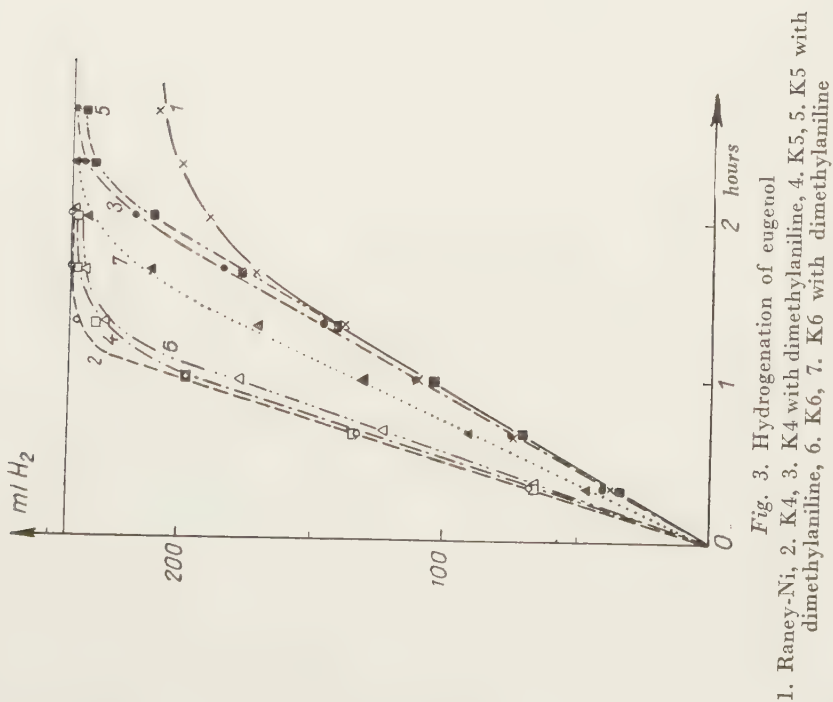


Fig. 2. Hydrogenation of eugenol

1. Raney-Ni, 2. K1, 3. K1 with dimethylaniline, 4. K2, 5. K2 with dimethylaniline, 6. K3 and K3 with dimethylaniline



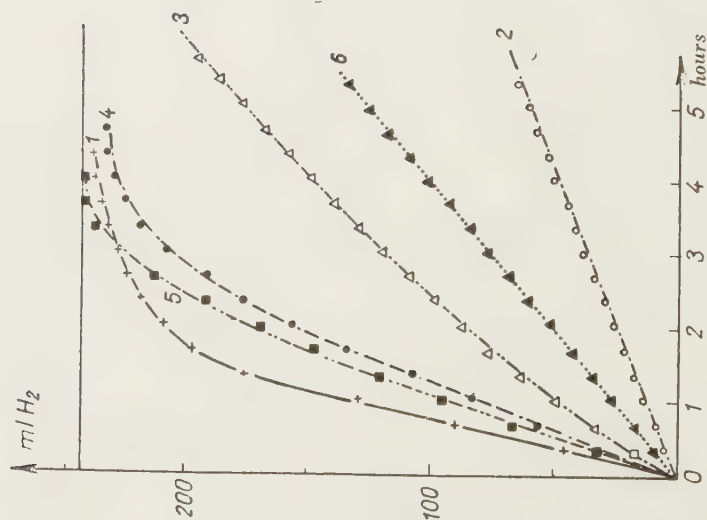


Fig. 5. Hydrogenation of benzaldehyde

1, Raney-Ni, 2. K1, 3. K2, 4. K3, 5. K4, 6. K5, 7. K6

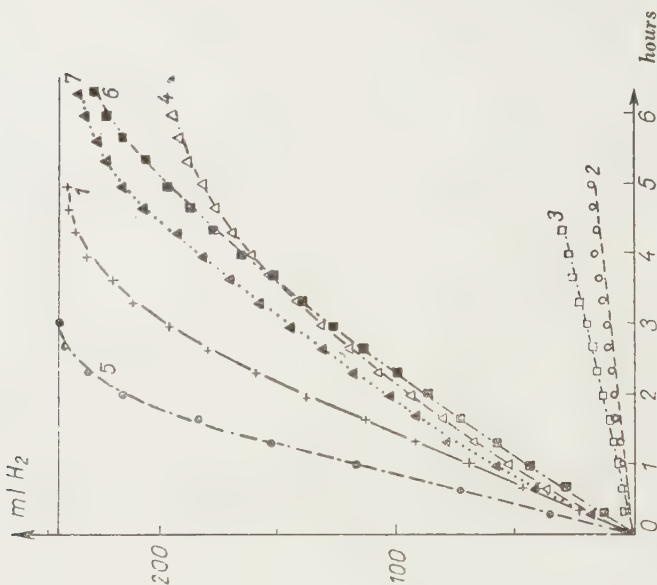


Fig. 6. Hydrogenation of acetone

1, Raney-Ni, 2. K1, 3. K2, 4. K3, 5. K4, 6. K5, 7. K6

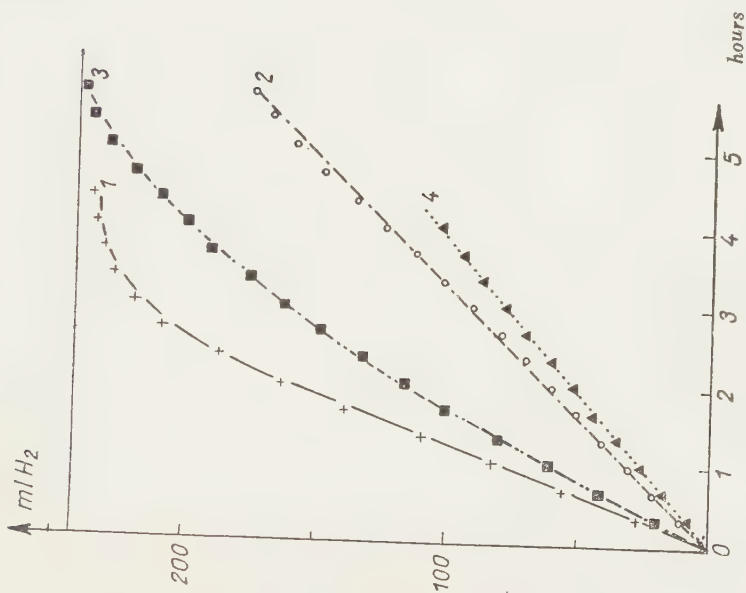


Fig. 8. Hydrogenation of benzophenone
1. Raney-Ni, 2. K4, 3. K5, 4. K6

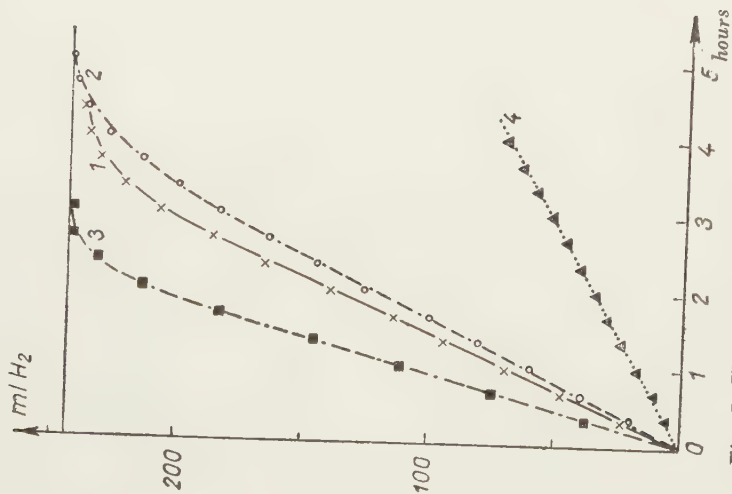


Fig. 7. Hydrogenation of acetophenone
1. Raney-Ni, 2. K4, 3. K5, 4. K6

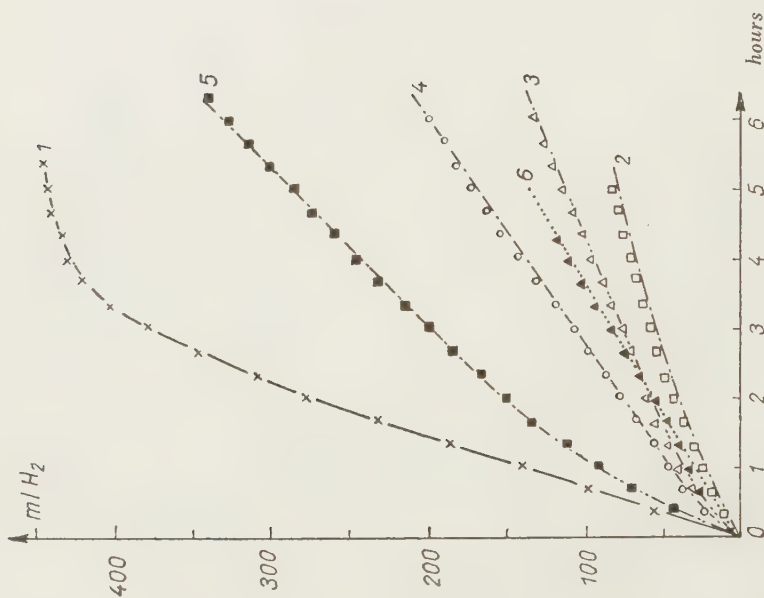


Fig. 9. Hydrogenation of benzyl cyanide
1. Raney-Ni, 2. K2, 3. K3, 4. K4, 5. K5, 6. K6

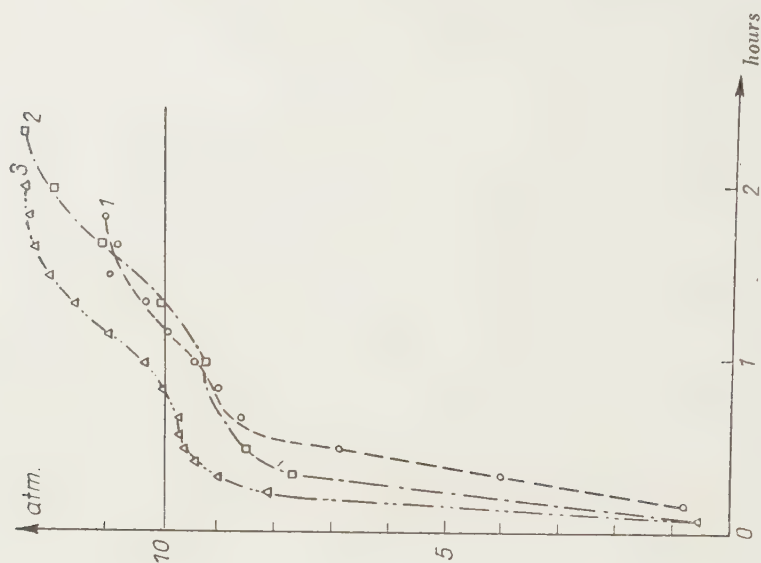


Fig. 10. Hydrogenation of benzaldehyde
1. K1, 2. K2, 3. K3

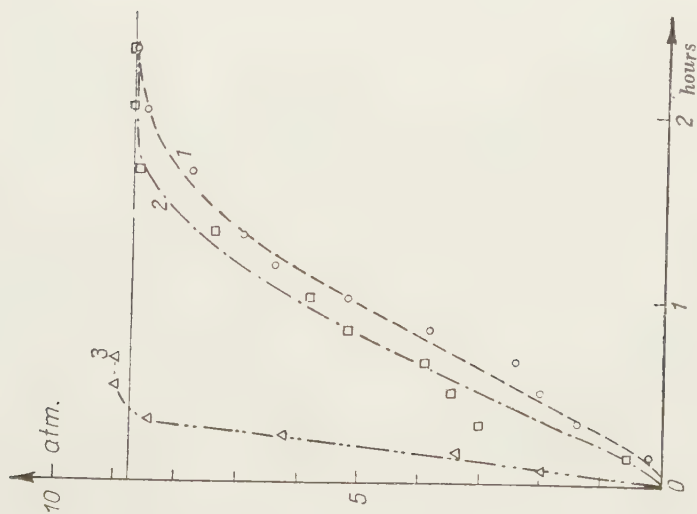


Fig. 11. Hydrogenation of acetone
1. K1, 2. K2, 3. K3

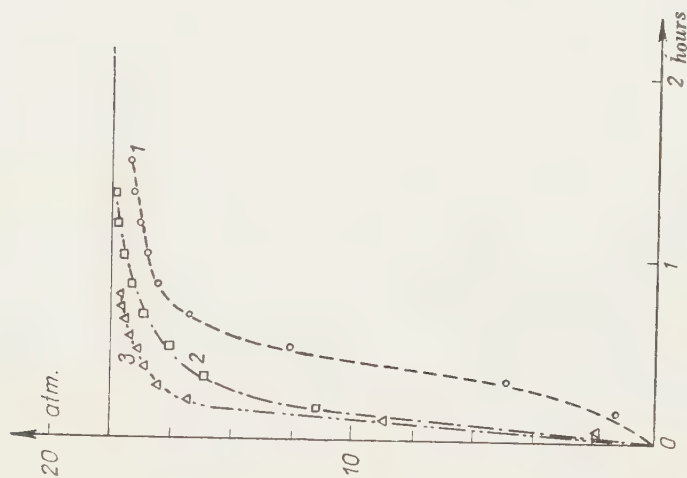


Fig. 12. Hydrogenation of benzyl cyanide
1. K1, 2. K2, 3. K3

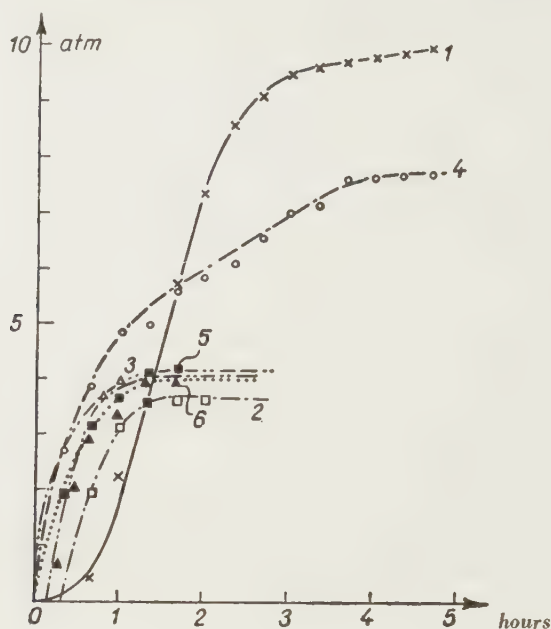


Fig. 13. Hydrogenation of veratrol
1. Raney-Ni, 2. K2, 3. K3, 4. K4, 5. K5, 6. K6

3. Evaluation of results

In order to numerically evaluate the effectiveness of catalysts, values of activity (A) were calculated (ml of H_2 /minutes . ml of catalyst). As, however, also the nickel content of catalyst varied, values of specific activity (A_{sp}) are given as well (ml of H_2 /minutes . g of Ni) to facilitate comparison.

Data of experiments without any addition, carried out under atmospheric pressure are shown in Table IV and Figures 14 and 15.

As catalyst K7 proved to be strongly ferromagnetic, a shaking machine was applied instead of a magnetic stirrer. To obtain values approximately comparable to other data, the activity of Raney-nickel was determined with the same model (eugenol) alternately using both shaking machine and magnetic stirrer. In the former case the activity proved to be 7.24-times as high as with a magnetic stirrer. Therefore, values obtained with catalyst K7 by using the shaking machine were divided by this factor, to attain the presumed data of activity with respect to the use of magnetic stirrer. Tables III and IV contain these latter values.

Both curves of hydrogenation carried out under atmospheric pressure and the tables show that, with the exception of the hydrogenation of an asymmetric double bond, the nickel content of the catalyst of maximum activity

Table III
Data of preparation of mixed formates and characteristic values of catalysts prepared from mixed formates

Solution A				Solution B		Yield		Analytical data							
Mg acetate g	Ni acetate g	Water ml	Formic acid ml	Ammonium formate g	Yield g	Percentage of yield with respect to		The formate contains		The catalyst contains		Weight of 1 ml g	Ni-content of catalyst g	Number of catalyst	
						Ni	MgO	Ni % by wt.	MgO % by wt.	Ni % by wt.	Ni mole%	MgO mole%			
440	45	500	1000	400	253	76,8	56,2	3,147	18,05	15,40	11,12	88,88	1,74	0,268	K ₁
290	125	500	600	350	204*	61,0	66,8*	8,628	17,22	33,60	25,79	74,21	1,76	0,492	K ₂
355	163	650	1000	500	309	82,0	76,2	9,826	16,51	37,32	29,01	70,99	1,77	0,662	K ₃
150	162	500	600	300	205	84,5	94,8	15,36	12,28	55,66	46,24	53,76	1,84	1,02	K ₄
73	206	600	650	300	176	80,5	87,9	21,71	6,834	76,05	68,55	31,45	1,88	1,43	K ₅
20	246	600	700	350	177	86,2	94,6	27,49	2,010	93,19	90,38	9,62	1,94	1,79	K ₆
—	100	200	300	—	68	92,1	—	31,19	—	100	100	0,0	1,97	1,97	K ₇

* Values marked with an asterisk are unreliable

Table IV
Activities (A) and specific activities (A_{sp}) of catalysts with various model substances

Number of catalyst	Eugenol		Cyclohexene		Benzaldehyde		Acetone		Acetophenone		Benzophenone		Benzyl cyanide	
	A	A _{sp}	A	A _{sp}	A	A _{sp}	A	A _{sp}	A	A _{sp}	A	A _{sp}	A	A _{sp}
K ₁	11,1/88,9	3,55	0,134	0,872	0,000	0,000	0,0477	0,398	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
K ₂	25,8/74,2	4,52	0,426	1,521	0,114	0,408	0,0756	0,271	0,000	0,000	0,000	0,000	0,114	0,409
K ₃	29,0/71,0	3,15	1,30	3,47	0,444	1,18	0,476	1,27	0,000	0,000	0,000	0,000	0,169	0,455
K ₄	46,2/53,8	3,20	2,17	3,95	0,709	1,27	1,04	1,86	0,550	1,00	0,272	0,491	0,272	0,490
K ₅	68,6/31,4	1,74	1,03	1,34	0,825	1,08	0,391	0,512	0,987	1,29	0,536	0,716	0,426	0,491
K ₆	90,4/9,6	1,59	0,936	1,02	0,224	0,243	0,492	0,531	0,154	0,176	0,234	0,252	0,168	0,182
K ₇	100/0,0	0,092	0,0384	0,0384	0,0038	0,038	0,000	0,000	0,000	0,0116	0,0116	0,000	0,000	0,000
Raney-Ni	0,901	0,901	0,76	0,76	1,10	1,10	0,594	0,594	0,586	0,586	0,689	0,689	1,54	1,54

* With respect to catalyst K₇ see text (p. 430).

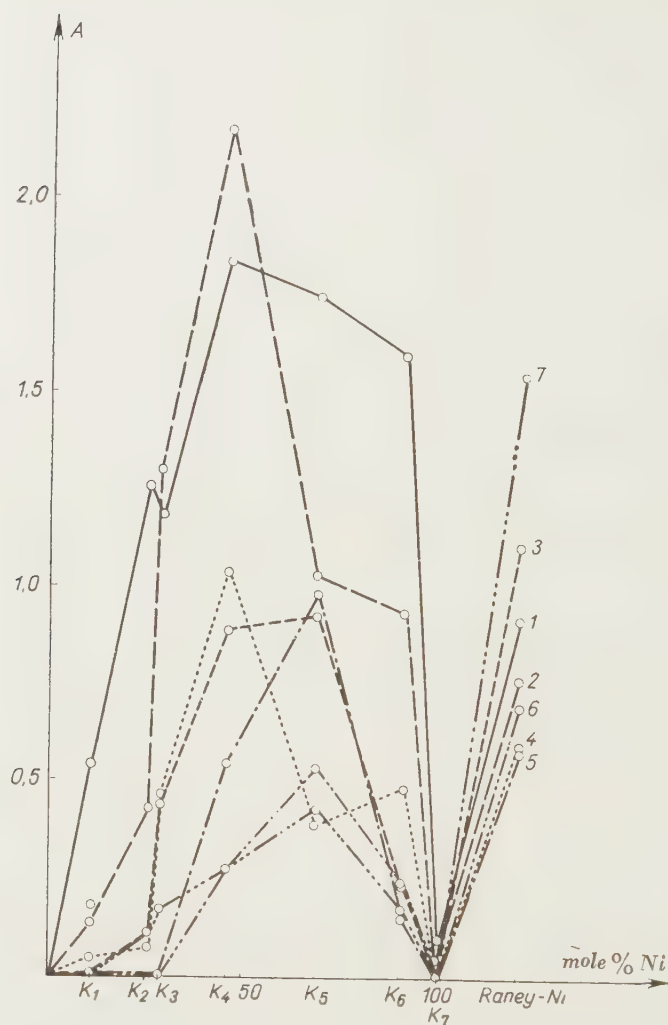


Fig. 14. Activities of catalysts (A) plotted against contents of nickel
 1. Eugenol, 2. Cyclohexene, 3. Benzaldehyde, 4. Acetone, 5. Acetophenone, 6. Benzophenone,
 7. Benzyl cyanide

ranges throughout 50 mole %, quite in accordance with the data of literature. The highest specific activity (5-times as high as that of Raney-nickel) was observed at the hydrogenation of the aliphatic double bond, whereas in hydrogenating oxo-compounds the situation was less favourable. The highest specific activity (3-times as high as that of Raney-nickel) was attained with acetone. At the hydrogenation of model ketones the order of reaction rates with catalysts of nickel contents below 50 mole % was as follows : acetone, acetophenone, benzophenone, just the opposite of that observed with Raney-

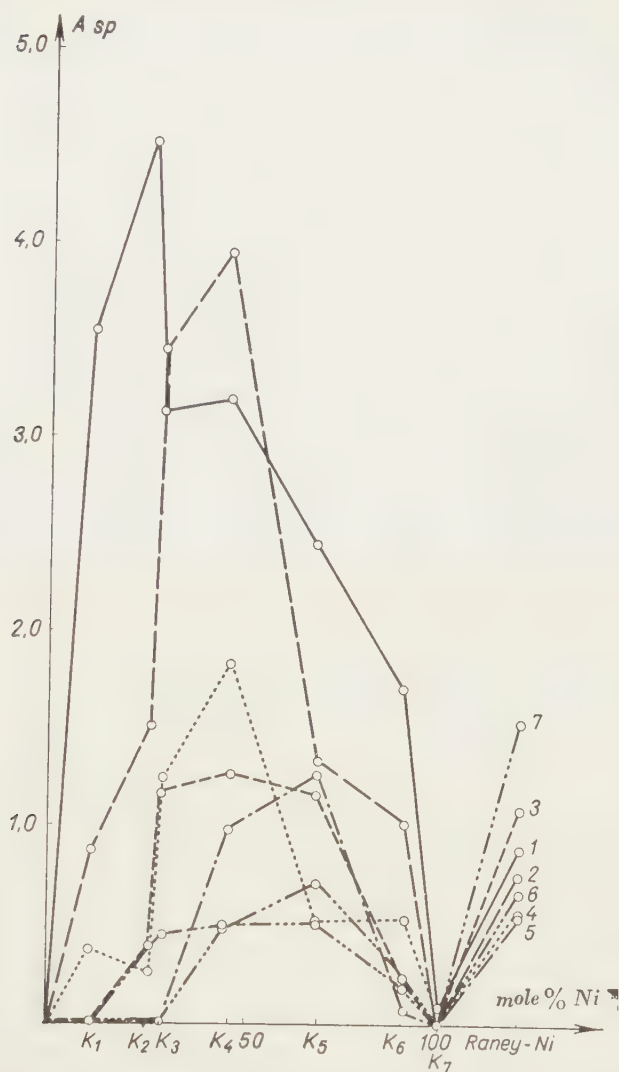


Fig. 15. Specific activities of catalysts (A_{sp}) plotted against contents of nickel
 1. Eugenol, 2. Cyclohexene, 3. Benzaldehyde, 4. Acetone, 5. Acetophenone, 6. Benzophenone,
 7. Benzyl cyanide

nickel. On considering this, further more the fact that the otherwise readily reducible benzaldehyde is hydrogenated even more slowly than acetone, justify the conclusion that hydrogenations with these catalysts are unfavourably affected by the presence of an aromatic ring in the molecule. By raising the content of nickel over 50 mole %, the rate of hydrogenation of acetone diminishes, and the order will be acetophenone > benzophenone > acetone.

It is mentioned in literature [1] that catalysts are more active when repeatedly used. In our experiments, decrease of activity was observed with eugenol when catalysts were repeatedly used (Fig. 1).

In experiments under higher pressure (30 atm.) hydrogenation of the oxo-group was carried out solely with catalysts of only low contents of nickel (Figs. 10—12) because at higher nickel contents these compounds can readily be hydrogenated under atmospheric pressure as well. The calculated uptakes of hydrogen could be attained each time. Moreover, benzaldehyde (Fig. 10) could be hydrogenated further, although slower, as is clearly visible by the sharp point of inflexion in the curves of the calculated uptakes of hydrogen. On hydrogenating the aromatic ring of veratrol, the effectiveness of catalysts proved to be extremely weak, ranging much below that of Raney-nickel, and the process soon stopped (Fig. 13).

Addition of dimethylaniline promoted the hydrogenation of eugenol with catalysts containing less than 30 mole % of nickel, whereas no effect was observed with catalysts of 30 mole % of nickel and inhibition appeared with those of higher nickel contents (cf. Table V).

Table V

Effect of dimethylaniline on the hydrogenation of eugenol

Number of catalyst	Ratio Ni : MgO mole%	A_{sp}	A'_{sp}	$\frac{A_{sp} - A'_{sp} \cdot 100}{A_{sp}}$
K1	11,1/88,9	3,55	5,04	+ 42,1
K2	25,8/74,2	4,52	5,53	+ 22,4
K3	29,0/71,0	3,15	3,15	0,0
K4	46,2/53,8	3,20	1,80	— 43,9
K5	68,6/31,4	2,27	1,24	— 45,2
K6	90,4/ 9,6	1,71	1,22	— 28,6
K7	100 / 0	0,0920	0,0538	— 41,4

The promoter effect is clearly perceptible with the amounts of catalysts used below 0,1 mole, with respect to the substrate. On decreasing the concentration of dimethylaniline to 1/20, both the promoter effect and the decreasing action are reduced by only about 1% (see Fig. 1).

The promoter effect depends closely on the composition of catalyst and, in the case of the same composition, also on the history of the catalyst. Fig. 1 shows that the promotability of the catalyst is correlated with the temperature of its preparation as well (in that catalysts prepared at higher temperatures proved to be promoted to a smaller degree).

Under the experimental conditions of the present study (constant hydrogen pressure) the reaction can be considered as of zero order. On calculating

on this basis the apparent activation energies of eugenol with some catalysts, starting from the constants of reaction rates measured at 20,0° and 41,5°. The values obtained are disclosed in Table VI.

Table VI
Apparent activation energies in the hydrogenation of eugenol

Catalyst	Ratio Ni/MgO mole%	K mole/min. 293,2°K	K mole/min. 319,7°K	E cal./mole
K1	11,1/88,9	$1,97 \cdot 10^{-5}$	$8,50 \cdot 10^{-5}$	$23,19 \cdot 10^2$
K4	46,2/53,8	$6,01 \cdot 10^{-5}$	$8,67 \cdot 10^{-5}$	$5,83 \cdot 10^2$
K6	90,4/ 9,6	$4,21 \cdot 10^{-5}$	$5,12 \cdot 10^{-5}$	$3,10 \cdot 10^2$
R-Ni		$7,46 \cdot 10^{-5}$	$11,30 \cdot 10^{-5}$	$6,71 \cdot 10^2$

It can be seen that apparent activation energies, independently of the absolute values of the reaction rate, diminish with the rising contents of nickel of catalysts, ranging, in general, below those obtained with Raney-nickel.

SUMMARY

The activity of catalysts prepared from nickel and magnesium formate as described in literature [1—6] was subjected to an investigation. Up to the present, these catalysts were studied in hydrogenations carried out with liquid-phase models (cinnamic methylate and cyclohexene) under atmospheric pressure and at room temperature under higher temperatures in the vapour phase.

The mentioned investigations were extended by the authors in several directions:

1. On hydrogenating compounds with various functional groups (eugenol, cyclohexene, benzaldehyde, acetone, acetophenone, benzophenone, benzyl cyanide), the composition of catalysts of maximum activity was found to have 20 and 50 mole% of nickel content, in accordance with the data of literature. The so-called specific activity in respect to nickel may attain the fivefold value of that of Raney-nickel and seems to be different with each model compound.

2. The effectiveness of catalysts of various compositions with veratrol as a model substance in the hydrogenation of the aromatic ring under higher pressure (30 atm.) and temperature (170°) ranges below that of Raney-nickel (the uptake of hydrogen soon stopped).

3. The investigation of the promotor effect of dimethylaniline a compound which in earlier studies [12] showed the best effects proved that it actually promotes (with eugenol) the action of catalysts of lower contents of nickel (up to 30 mole % Ni).

4. A quick analytical method was evolved for the simpler analysis of catalysts.

LITERATURE

1. W. LANGENBECK, A. GILLER: *Z. anorg. allgem. Chem.* **272**, 64 (1953).
2. J. D'ANS, D. LAX: *Taschenbuch für Chemiker u. Physiker* (Springer, Berlin) 2. ed. 1949. p. 183.
3. Gmelins Handbuch d. anorg. Chemie (Verlag Chemie, Berlin) 8. ed. No. 2. 1927. p. 212.
4. I. F. THORPE: *Dictionary of Applied Chemistry* (Longmans, Green and Co., London) 4. ed. 1948. Vol. 6, pp. 310, 319.
5. W. LANGENBECK, H. DREYER, D. NEHRING: *Naturwiss.* **41**, 332 (1954).
6. G. RIENÄCKER, M. SCHUBERT—BIRKENSTÄDT, W. BIRKENSTÄDT, H. WALTER: *Z. anorg. allgem. Chem.* **279**, 59 (1955).
7. W. LANGENBECK, H. DREYER: *J. prakt. Chem.* **1**, 288 (1955).
8. G. RIENÄCKER, S. UNGER: *Z. anorg. allgem. Chem.* **274**, 42 (1953).

9. W. LANGENBECK, H. DREYER, D. NEHRING, J. WELKER: *Z. anorg. allgem. Chem.* **281**, 90 (1955).
10. H. ADKINS, H. R. BILICA: *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 695 (1948).
11. M. DELEPINE, A. HOREAU: *Bull. soc. chim. France* **4**, 61 (1937).
12. Z. CSÜRÖS, J. PETRÓ, J. MÉRÉSZ—NÁDAS: *Periodica Polytechnica [Ch]* **1**, 169 (1957).
13. Z. CSÜRÖS, J. PETRÓ, J. VÖRÖS: *Periodica Polytechnica [Ch]* **1**, 153 (1957).
14. L. ERDEY: *Bevezetés a kémiai analízisbe (Introduction to Chemical Analysis)* Vol. 2, 5. ed. (Tankönyvkiadó Váll. Budapest) 1956. p. 283. (in Hungarian).

UNTERSUCHUNGEN MIT KATALYSATOREN, XXVI.

Untersuchungen mit Mischkatalysatoren, I.

Über die Untersuchung der Aktivität von Nickel—Magnesiumformiat Mischkatalysatoren

Z. CSÜRÖS, J. PETRÓ und P. KÖNIG

(Institut für Organisch-Chemische Technologie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 21. April 1958

Zusammenfassung

Die Aktivität der aus Nickel- und Magnesiumformiat hergestellten, in der Literatur [1—6] beschriebenen Katalysatoren wurde von den Verfassern untersucht. Bisher wurden diese Katalysatoren bei gewöhnlichem Druck und bei Zimmertemperatur, mit Flüssigkeitsphase-Modellsubstanzen (Zimtsäure-Methylester, c-Hexen) bzw. bei Hydrierungen in der Dampfphase bei höheren Temperaturen untersucht.

Die früheren Untersuchungen wurden von den Verfassern in mehreren Richtungen erweitert:

1. Bei Hydrierung von verschiedene funktionelle Gruppen enthaltenden Verbindungen (Eugenol, c-Hexen, Benzaldehyd, Aceton, Acetophenon, Benzophenon, Benzylcyanid) zeigte sich die maximale Aktivität, in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur, bei Katalysatoren mit 20% bzw. 50% Nickelgehalt. Die auf den Nickelgehalt bezogene, sogenannte spezifische Aktivität kann den fünffachen Wert der Aktivität des Raney-Nickels erreichen. Dieser Wert ist bei jeder Modellverbindung verschieden.

2. Bei höherer Temperatur (170°) und höherem Druck (30 At.) ist die Wirksamkeit von Katalysatoren verschiedener Zusammensetzung (mit Veratrol als Modellsubstanz) bei Hydrierung des aromatischen Ringes niedriger, als die des Raney-Nickels (die Wasserstoffaufnahme ist rasch beendet).

3. Die Promotorwirkung des Dimethylanilins, welche Verbindung sich in den früheren Arbeiten [12] als die wirksamste erwies, wurde einer Prüfung unterzogen. Die Ergebnisse zeigten, daß das Dimethylanilin (bei Eugenol) die über niedrigeren Nickelgehalt verfügenden Katalysatoren (bis zu einem Nickelgehalt von 30%) als Promotor beeinflußt.

4. Es wurde eine rasche analytische Methode für eine einfachere Analyse von Katalysatoren entwickelt.

ИССЛЕДОВАНИЯ С КАТАЛИЗАТОРАМИ, XXVI.

Исследования с катализаторами-смесями, I.

Исследование активности катализаторов-смесей никель-магний-формиата

З. ЧЮРОШ, Й. ПЕТРО и П. КЕНИГ

(Институт органико-химической технологии Технического Университета, г. Будапешт.)

Поступило 21. апреля 1958 г.

Резюме

Авторы исследовали активность описанных в литературе [1—6] катализаторов, изготовленных из формиата никеля и магния. До сих пор эти катализаторы изучали при атмосферном давлении и комнатной температуре на моделях жидкой фазы (коричная

кислота — метиловый эфир и с-гексен), и в процессе гидрогенизации, проводимой при повышенной температуре в паровой фазе.

Эти исследования авторы расширили в нескольких направлениях:

1. Гидрогенизировали соединения (эвгенол, с-гексен, бензальдегид, ацетон, ацетофенон, бензофенон, бензилцианид), содержащие различные функциональные группы. В этих исследованиях — согласно литературным данным — нашли, что максимальную активность обнаруживают катализаторы, содержащие 20—50 моль%-ов никеля. Так называемая специфичная активность катализаторов в пересчете на никель может превышать активность никеля Ренея даже в пять раз, в зависимости от соединения-модели.

2. При повышенном давлении (30 атм.) и повышенной температуре (170°) эффективность катализаторов различного состава (на модели вератрол) в гидрогенизации ароматического кольца отстает от эффективности никеля Ренея (связывание водорода быстро прекращается).

3. Изучали влияние диметиланилина, оказывшегося в предварительных исследованиях [12] самым лучшим промотором. Выяснилось, что на модели эвгенол данный промотор промотирует катализаторы, имеющие более низкое содержание никеля (до 30 моль%-ов).

4. Разработали быстрый аналитический метод для более упрощенного анализа катализаторов.

Prof. Dr. Zoltán Csűrös

József Petró

Péter Könic

} Budapest, XI. Műgyetem



INVESTIGATIONS ON CATALYSTS, XXVII.*

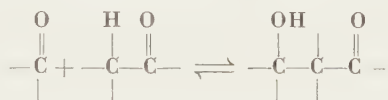
REACTION OF BENZALDEHYDE WITH COMPOUNDS CONTAINING ACTIVE HYDROGEN IN THE PRESENCE OF BORON TRIFLUORIDE

Z. CSÜRÖS and GY. DEÁK

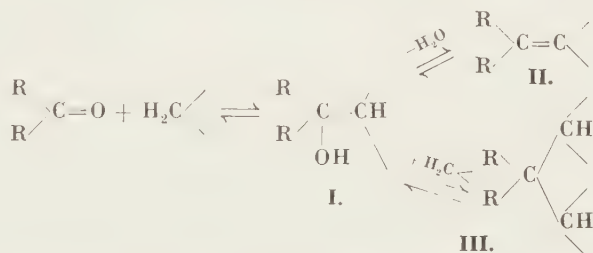
(Institute of Organic Chemical Technology, Technical University, Budapest)

Received April 21, 1958

In the condensation reactions of carbonyl compounds with compounds containing active hydrogen, the carbanion formed from the compound containing active hydrogen combines with the carbonyl compound of electrophilic nature. When both components are carbonyl compounds, the general scheme of the reaction is



One large group of carbonyl reactions of this type comprises the so-called aldole condensations (dimerizations) where aldehydes or ketones react with some active methylene groups, according to the scheme



The product may be either aldol (I) or its dehydrated form (II) or a substance (III) probably yielded by the Michael condensation of II to another molecule of the component containing active hydrogen.

A great number of bases and acids have already been applied as catalyst in aldol condensations. An aqueous solution of sodium hydroxide served as a catalyst in the condensation of benzaldehyde and acetone by DRAKE and ALLEN [1], whereas LEUCK and CEJKA [2] used it when condensating furfural and acetone, and HILL and BRAMANN [3] when treating benzaldehyde and

* Z. CSÜRÖS, J. PETRÓ and P. KÖNIG: Investigations on Catalysts, XXVI. Acta Chim. Hung. 17, 419 (1958).

methyl isobutyl ketone. ROACH, WITTCOFF and MILLER [4] condensated diethylketone with formaldehyde in the presence of calcium hydroxide. Diacetone alcohol was prepared by CONANT and TUTTLE [5] from acetone with the use of barium hydroxide. Sodium ethylate was the catalyst applied by RUSSEL and KENYON [6] when producing pseudoionone from citral and acetone, and, respectively, by CLAISEN [7] in the reaction of aldehydes and esters, and by STOBBE [8] when reacting carbonyl compounds with alkyl succinates. MEERWEIN and DOTT [9] prepared α -phenyl cinnamic aldehyde from benzaldehyde and phenylacetaldehyde with the use of sodium methylate. According to WAYNE and ADKINS [10], dipnone (α -methyl chalcone) forms from acetophenone in the presence of aluminium tertiary butoxide. In place of sodium ethylate the more basic potassium tertiary butoxide was used by OVERBERGER and ROBERTS [11], whilst DAUB and JOHNSON [12] replaced sodium ethylate by sodium hydride. The condensation of aldehydes with ketones was catalyzed by SCHMIDT [13] and CLAISEN [14] with aqueous alkalies or aqueous alkali cyanides. Sodium amide served as catalyst in the glycidic ester synthesis of DARZENS [15], and in the production of isophorone, mesityl oxide, mesitylene and 1,1,3-trimethyl cyclohexen-2-one-5 from acetone by PRINGSHEIM and BONDI [16]. Sodium acetate is known to be the catalyst in the Perkin reaction. GUARESCHI [17] found that ketones react with cyanacetic ester in the presence of ethanolic ammonia. KUHN and HOFFER [18] prepared a number of polyene aldehydes by reacting unsaturated aldehydes in the presence of piperidine with aliphatic aldehydes. Similarly, piperidine is the catalyst in the Knoevenagel condensation. It is to be mentioned that aliphatic ketones were converted by COLOGNE [19] into β -oxy-ketones with the use of the halogen magnesium salts of secondary amines.

Although an alkali serves as catalyst in most of the aldol condensations, many reactions proceeding also in the presence of acids are known. Thus WURTZ [20] prepared from acetaldehyde the aldol itself, WALLACH [21] from cyclohexanone the 2-cyclohexylidene cyclohexanone, LYLE and PARADIS [22] from substituted benzaldehydes and acetophenones various chalcones, using hydrochloric acid as catalyst. Sulphuric acid was applied by ADAMS and HUFFORD [23] at the preparation of mesitylene and by NOYCE and PRYOR [24], respectively, when producing chalcone. Also Lewis acids may be efficient in aldol condensations. Thus, ZAAR [25] reacted acetaldehyde with *n*-heptaldehyde in the presence of zinc chloride. It was pointed out by MEERWEIN and VOSSEN [26] that a ketone, *e. g.* acetophenone condensates acetic anhydride in the presence of boron trifluoride. According to COURTOT and CUPEROFF [27], the reaction between ketones takes place under the effect of aluminium chloride as well. HAUSER and BRESLOW [28] found that acetophenone in the presence of boron trifluoride condensates with benzaldehyde, affording the chalcone (benzal acetophenone). Also diethyl malonate reacts with benzaldehyde in the

presence of boron trifluoride or aluminium chloride. However, the formed diethyl benzal-malonate yields with unchanged malonate in a Michael type reaction benzaldimalonate. On carrying out the condensation in the presence of aluminium chloride, both products are simultaneously present whereas in the presence of boron trifluoride only the latter product can be detected.

Own experiments

During our experiments conducted with boron trifluoride it was found [29] that the course of reaction is not independent of the nature of the solvent. It was observed as well that in an amphiprotic solvent which only transitionarily delivers boron trifluoride to the substrate, even catalytic quantities of boron trifluoride are satisfactory in promoting the completion of the reaction. On the basis of the above considerations, it was attempted to condensate benzaldehyde with acetophenone in an acetic acid solution, using the acetic acid complex of boron trifluoride as catalyst. The result was, just as could be expected, excellent, the yield ranging nearly 100% and practically no by-products were formed. The reaction takes place with quantities of boron trifluoride lower than equimolar as well, obviously at greatly slower rates.

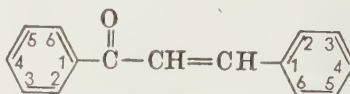
The aim of further studies was to establish the substituting groups in the presence of which the previously mentioned method is suitable for producing in fair yields various substituted chalcones. In the course of these studies, the effect of the following functional groups was investigated : $-\text{OCH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{OCOC}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHAc}$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{NO}_2$.

The prepared chalcones are disclosed in the first column in Table I, the yields with respect to the crude product in the second column and the melting points of crude products, and, respectively, of pure substances in the case of new compounds in the third column.

It can be seen that yields, in general, range over 80%, with the exception of the 45% yield of 4-methyl-chalcone. It is of interest to note that LYLE and PARADIS [22] could isolate only by distillation the chalcones formed from acetophenones substituted by an alkyl group. When starting with components containing hydroxyl groups, all attempts to isolate the reaction products failed. This is in accordance with the observation of SCHRAUFSTÄTTER and DEUTSCH [30] stating that chalcones containing hydroxyl group cannot be prepared with the use of acid catalysts. When, however, the hydroxyl group was subjected to benzoylization, the benzoyl oxy-chalcone was obtained in a nearly quantitative yield and the alkaline hydrolysis of the product afforded the appropriate oxy-chalcone. Attempts to isolate aminochalcones when starting from components containing amino- or acetamino-groups proved to be unsuccessful.

Table I

Data of chalcones prepared in an acetic acid solution with the use of boron trifluoride as catalyst



Numbering system of the substitutions of basic ground compounds

Product	Yield %	M. p. °C	M. p. in literature °C
2-F-chalcone	90*	53	—
4-F-chalcone	100*	87	—
4-Cl-chalcone	94	108	114
4-Br-chalcone	90	118	123
4-CH ₃ -chalcone	45	72—76	74
4-OCH ₃ -chalcone	100	61—64	70
3-NO ₂ -chalcone	100	137—141	145
4-NO ₂ -chalcone	100	157—160	162
4'-F-chalcone	89	74—76	76—77
4'-Cl-chalcone	96	94	100
4'-Br-chalcone	90	96	104
4'-NO ₂ -chalcone	100	146—149	149—150
4'-OCH ₃ -chalcone	100	95—103	106
4,4'-Di-F-chalcone	82*	116	—
2-F-4'-NO ₂ -chalcone	81*	160,5	—
4-F-4'-NO ₂ -chalcone	96*	210	—
2-F-4'-F-chalcone	97*	91,5	—
2-NO ₂ -4'-F-chalcone	88*	162	—
4-NO ₂ -4'-F-chalcone	92*	166	—
2-F-4'-OCH ₃ -chalcone	90*	102,5	—
4-F-4'-OCH ₃ -chalcone	71*	118,5	—
4-OCH ₃ -4'-F-chalcone	100*	120	—

* Products marked by an asterisk are new compounds

The reaction proceeded the quickest with components substituted by NO₂ group, also indicated by the rapid precipitation of nitro-chalcones poorly soluble in acetic acid.

As no secondary reactions of essential extent with the basic compounds (benzaldehyde and acetophenone) or with their substituted derivatives were observed in the studied processes, we desired to examine whether benzaldehyde and malonate condensate in acetic acid medium and if they do, what are the products of the reaction.

We first started with a mixture of mole ratio 1 : 1 of benzaldehyde and ethyl malonate, applying 2 moles of $\text{BF}_3(\text{AcOH})_2$. On processing the reaction mixture as described in the experimental part, the main fraction distilled under a pressure of 7 mm of Hg at 160° , whereas the main fraction in the experiment of HAUSER and BRESLOW [28] distilled under 6 mm at $170\text{--}215^\circ$. Hydrolysis by barium hydroxide of our product afforded benzal malonic acid, proving the presumption that the condensation yielded benzal malonate. Since HAUSER and BRESLOW [28] applied 2 moles of malonate to 1 mole of benzaldehyde, we carried out an experiment as well where the reaction mixture contained 1 mole of benzaldehyde, 2 moles of ethyl malonate and 3 moles of catalyst. However, the processing of this mixture did not afford other products than benzal malonate, with the difference that instead of 33%, a yield of 45,6% was obtained.

It was presumed by HAUSER and BRESLOW that benzal malonate forms in the first step of condensation and it reacts later with ethyl malonate present in excess. The validity of this presumption was confirmed by the observation that, on saturating the equimolar mixture of benzal malonate and malonate with boron trifluoride the mixture quickly turned red, and the formed benzal dimalonate could be separated by adequate processing. On treating, however, benzal malonate and ethyl malonate in an acetic acid medium with $\text{BF}_3(\text{AcOH})_2$, we did not observe any appreciable colour change even at 50° , either. This confirms the results of our earlier experiments, namely that in an acetic acid medium the Michael condensation takes place extremely slowly if at all. In order to finally solve this problem, we started from p- NO_2 -benzaldehyde instead of benzaldehyde, because we found the p-positioned nitro-group to be of an appreciably promoting effect in the chalcone condensation reaction, affording solid products of easier processability and identification. Carrying out the reaction in acetic acid, in the presence of $\text{BF}_3(\text{AcOH})_2$ and applying 1 and 2 moles of ethyl malonate, respectively, to 1 mole of p-nitro-benzaldehyde, we obtained p-nitro-benzal malonic ester in a yield of 77 and 96%, respectively. When the obtained p-nitro-benzal malonic ester was treated with ethyl malonate in the presence of $\text{BF}_3(\text{AcOH})_2$, in a medium of glacial acetic acid, and the mixture was processed after allowing to stand for a week, p-nitro-benzal malonic ester was recovered unchanged. Thus, it was proved that the Michael condensation of benzal malonic ester and malonic ester in a medium of glacial acetic acid is not catalyzed by boron trifluoride, similarly to aluminium trichloride. The condensation of ethyl malonate with benzaldehyde and p-nitro-benzaldehyde, respectively, affords only benzal malonic ester and p-nitro-benzal malonic ester, respectively.

According to HAUSER [28], the electron donor component plays a decisive role in carbonyl addition reactions catalyzed by acids. In other words this means, that the stronger acidic, *i. e.* the easier dissociating hydrogen ions are

contained in the compound acting as donor, the more suitable it is as reaction partner. Considering this point of view, it seemed necessary to examine whether cyanacetic acid and its ethylate, respectively, are capable of condensating with benzaldehyde in the presence of boron trifluoride. The possibility of an acid condensation was supported by the work of MASTAGLI and associates [31] who catalyzed the condensation of aldehydes and cyanacetic esters by cation exchange resins.

Our experiments were carried out in acetic acid solutions, applying $\text{BF}_3(\text{AcOH})_2$ as catalyst. Whilst α -cyanocinnamic acid was obtained from benzaldehyde and cyanacetic acid in about 15% yield, cyanacetic ethylate afforded only a yellow syrup. Accordingly, the hydrogen of the $-\text{CH}-$ group in cyanacetic acid, despite of the presence of the cyan group of strongly electron attractive power, dissociates to a much smaller extent than that of acetophenone does. Namely, in acetophenone, besides the $-\text{C}=\text{O}$ group, also the C_6H_5 -group has an appreciable $+\text{E}$ effect.

Experimental

Preparation of chalcones, in general

The solution of 0,005 mole of benzaldehyde and 0,005 mole of acetophenone and respectively, of the corresponding substituted derivative in 5 ml of glacial acetic acid was treated with 0,015 mole of $\text{BF}_3(\text{AcOH})_2$ and the mixture allowed to stand for 5 days at room temperature. When the mass turned red, it was poured into a mixture of 10 ml of water and 5 ml of a saturated aqueous solution of sodium acetate and neutralized with a 20% solution of sodium hydroxide. The precipitate was filtered, washed to neutral and dried in air. Chalcones containing nitro-group were recrystallized from glacial acetic acid, the others from ethanol. Newly prepared compounds were identified by the data of microanalysis.

4-F-chalcone

Yellow rhombic platelets, m. p. 87° .

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{OF}$ (346,238). Calcd. C 79,61; H 4,86; F 8,39. Found C 79,43; H 4,91; F 7,54%.

2-F-chalcone

Yellow rhombic prisms of a needle-like development, m. p. 53° .

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{OF}$ (346,238). Calcd. C 79,61; H 4,86; F 8,39. Found C 79,55; H 4,67; F 7,75%.

4,4'-Di-F-chalcone

Pink rhombic platelets, m. p. 116° .

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{OF}_2$ (364,230). Calcd. C 73,75; H 4,09; F 15,04. Found C 73,87; H 4,42; F 14,22%.

2,4'-Di-F-chalcone

Yellow rhombic prisms, m. p. $91,5^\circ$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{OF}_2$ (364,230). Calcd. C 73,75; H 4,09; F 15,04. Found C 73,95; H 4,04; F 14,51%.

4-F-4'-NO₂-chalcone

Yellowish brown monoclinic prisms, m. p. 210° .

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NF}$ (391,238). Calcd. C 66,45; H 3,69; F 7,02. Found C 66,54; H 3,78; F 6,62%.

2-F-4'-NO₂-chalcone

Brownish yellow monoclinic prisms, m. p. 160,5°.

 $C_{15}H_{10}O_3NF$ (391,238). Calcd. C 66,45; H 3,69; F 7,02. Found C 66,58; H 3,68; F 6,37%.*4-NO₂-4'-F-chalcone*

Yellow rhombic needles, m. p. 166°.

 $C_{15}H_{10}O_3NF$ (391,238). Calcd. C 66,45; H 3,69; F 7,02. Found C 66,88; H 3,55; F 6,69%.*2-NO₂-4'-F-chalcone*

Yellow rhombic needles, m. p. 162°.

 $C_{15}H_{10}O_3NF$ (391,238). Calcd. C 66,45; H 3,69; F 7,02. Found C 66,75; H 3,68; F 6,74%.*4-F-4'-OCH₃-chalcone*

Brick-coloured rhombic platelets, m. p. 118,5°.

 $C_{16}H_{13}O_2F$ (376,264). Calcd. C 75,0; H 5,07; F 7,40. Found C 75,35; H 5,62; F 6,97%.*4'-F-4-OCH₃-chalcone*

Brownish yellow amorphous powder, m. p. 118—120°.

 $C_{16}H_{13}O_2F$ (376,264). Calcd. C 75,0; H 5,07; F 7,40. Found C 74,83; H 4,93; F 6,81%.*2-F-4'-OCH₃-chalcone*

Reddish brown rhombic platelets, m. p. 102,5°.

 $C_{16}H_{13}O_2F$ (376,264). Calcd. C 75,0; H 5,07; F 7,40. Found C 75,46; H 5,05; F 6,77%.**Condensation of benzaldehyde and ethyl malonate**

The solution of 5 ml (0,05 mole) of benzaldehyde and 8 ml (0,05 mole) of ethyl malonate in 15 ml of glacial acetic acid was mixed with 14,5 ml (0,1 mole) of $BF_3(AcOH)_2$, the obtained homogeneous solution allowed to stand for 4 days, then poured into water and extracted by ether. On separating the ethereal fraction, it was washed to neutral with a solution of $NaHCO_3$, dried over calcium chloride and ether removed by distillation. The residual syrup was fractionated at a pressure of 7 mm Hg. The first fraction (70—74°) consisted of 4,1 g of substance, the next (160°) of 3,92 g. This latter was boiled for 3 hours with 5 g of barium hydroxide and 50 ml of water, the solution cooled, extracted with ether, the extract washed and dried evaporated to yield a white powder, which, on rubbing with 2 ml of benzene, filtering, washing with benzene and drying, showed m. p. 183—184°. Recrystallizing from water, its m. p. was 193°, against 195° (m. p. of benzal malonic acid in literature). Yield 33% with respect to ethyl malonate.

Condensation of 4-nitro-benzaldehyde and ethyl malonate to 4-nitro-benzal malonic ester

The solution of 0,75 g (0,005 mole) of 4-nitro-benzaldehyde and 1,60 ml (0,01 mole) of ethyl malonate in 5 ml of glacial acetic acid was treated with 2,30 ml (0,015 mole) of $BF_3(AcOH)_2$ allowed to stand for 5 days, then the orange solution poured into an aqueous solution of sodium acetate. On filtering, washing and drying the yellow precipitate, 1,4 g of substance, m. p. 88—91° was obtained. The m. p. of 4-nitro-benzal malonic ester is 93—94° in literature. Yield 96% with respect to crude product.

Condensation of benzaldehyde and cyanacetic acid to α -cyano-cinnamic acid

The solution of 1 ml (0,01 mole) of benzaldehyde and 0,85 g (0,01 mole) of cyanacetic acid in 5 ml of glacial acetic acid was mixed with 2,90 ml (0,02 mole) of $BF_3(AcOH)_2$. The liquid in short time coloured to orange yellow and in 4 days white crystals precipitated.

On diluting with some water, the crystals were filtered, washed with water and dried. Yield : 0.2 g (11%) of crystalline substance, m. p. 176—180°. According to literature, α -cyano-cinnamic acid has m. p. 180°.

Acknowledgement. — The microanalyses of carbon-hydrogen-fluor were carried out by L. MÁZOR.

SUMMARY

1. Various substituted chalcones, including ten chalcones containing fluorine so far not described in literature, were produced in fair yields by treating substituted benzaldehydes and acetophenones in an acetic acid solution with the glacial acetic acid complex of boron trifluoride. The method mainly lends itself to the preparation of chalcones containing halogen, nitrogen and methoxy substitutions. Chalcones containing a hydroxyl group may be produced by the addition of the corresponding benzoyloxy components and by the alkaline hydrolysis of the formed benzoyloxy chalcones.

2. It was found that the reaction takes place as well when a quantity of boron trifluoride below the stoichiometric is applied as a catalyst. In the opinion of the authors, this is due to the fact that acetic acid of amphiprotic character delivers only transitionarily boron trifluoride to the reacting molecules.

3. Benzaldehyde and ethyl malonate afford in an acetic acid medium benzal malonic ester, no Michael condensation taking place. Benzaldehyde also reacts with cyanacetic acid under such conditions, although to a small extent, due to the reduced acidity of the hydrogen of the C—H group.

LITERATURE

1. N. L. DRAKE, P. ALLEN : *Org. Synth.*, Coll. Vol. 1. 2d ed., (J. Wiley & Sons, Inc. New York) 1941, p. 77.
2. G. J. LEUCK, L. CEJKA : *Org. Synth.*, p. 283.
3. G. A. HILL, G. M. BRAMANN : *Org. Synth.* p. 81.
4. J. R. ROACH, H. WITTCOFF, S. E. MILLER : *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2651 (1947).
5. J. B. CONANT, N. TUTTLE : *Org. Synth.* **1**, 45 (1921).
6. A. RUSSELL, R. L. KENYON : *Org. Synth.* **23**, 78 (1943).
7. L. CLAISEN : *Ber.* **23**, 976 (1890).
8. H. STOBBE : *Ber.* **26**, 2312 (1893).
9. H. MEERWEIN, L. DOTT : *J. prakt. Chem.* **97**, 281 (1918).
10. W. WAYNE, H. ADKINS : *Org. Synth.* **21**, 39 (1941).
11. C. G. OVERBERGER, C. W. ROBERTS : *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 3618 (1949).
12. G. H. DAUB, W. S. JOHNSON : *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 418 (1948).
13. L. SCHMIDT : *Ber.* **14**, 1459 (1881).
14. L. CLAISEN : *Ber.* **14**, 2468 (1881).
15. G. DARZENS : *Compt. rend.* **139**, 1214 (1904).
16. H. PRINGSHEIM, J. BONDI : *Ber.* **58**, 1409 (1925).
17. E. E. ROYALS : *Advanced Org. Chem.* (New-York : Prentice Hall, Inc.) 1954, p. 783.
18. R. KUHN, M. HOFFER : *Ber.*, **63**, 2164 (1930).
19. J. COLOGNE : *Bull. soc. Chim. France*, **5**, 1, 57, 1101 (1934).
20. AD. WURTZ : *J. prakt. Chem.*, (ii) **5**, 457 (1872).
21. O. WALLACH : *Ber.* **40**, 70 (1907).
22. R. E. LYLE, L. P. PARADIS : *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 6667 (1955).
23. R. ADAMS, R. W. HUFFERD : *Org. Synth.* **2**, 41 (1922).
24. D. S. NOYCE, W. A. PRYOR : *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1937 (1955).
25. W. ZAAR : *C. A.* **24**, 2107 (1930).
26. H. MEERWEIN, D. VOSSEN : *J. prakt. Chem.* **141**, 149 (1934).
27. J. COURTOT, J. CUPEROFF : *Compt. rend.* **191**, 416 (1930).
28. C. R. HAUSER, D. S. BRESLOW : *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 2385 (1940).
29. GY. DEÁK : Dissertation, Budapest, 1957.
30. E. SCHRAUFSTÄTTER, S. DEUTSCH : *Ber.* **81**, 849 (1948).
31. P. MASTAGLI, P. LAMBERT, N. ANDRIC : *Bull. soc. chim. France* **5**, 796 (1956).

UNTERSUCHUNGEN MIT KATALYSATOREN, XXVII.

Über die Reaktion von Benzaldehyd mit aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen in Gegenwart von Bortrifluorid

Z. CSÜRÖS und GY. DEÁK

(Institut für Organisch-chemische Technologie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 21. April 1958

Zusammenfassung

1. Aus substituierten Benzaldehyden und Acetophenonen erzeugten Verfasser in einer essigsäuren Lösung mit dem Eisessigkomplex des Bortrifluorids bei guter Ausbeute verschiedene substituierte Chalkone, unter anderem zehn fluorhaltige Chalkone, die bisher in der Literatur noch nicht beschrieben wurden. Das Verfahren ist besonders für die Herstellung von halogen-, nitro- bzw. methoxy-substituierter Chalkone geeignet. Die Hydroxylgruppen enthaltenden Chalkone können durch Einführung entsprechender Benzoyl-oxy-komponenten und durch alkalische Hydrolyse der gebildeten Benzoyl-oxy-chalkone hergestellt werden.

2. Es wurde bewiesen, daß die Reaktion eben in dem Fall verläuft, wenn man vom Bortrifluorid eine kleinere Menge, als die stöchiometrische als Katalysator verwendet. Verfasser sind der Meinung, daß diese Erscheinung damit erklärt werden kann, daß die Essigsäure mit amphiprotischem Charakter, das Bortrifluorid nur vorübergehend an die reagierenden Moleküle abgibt.

3. In essigsaurer Lösung bildet sich Benzalmalonester aus Benzaldehyd und malonsäurem Äthylester. Es findet keine Michaelsche Kupplung statt. Unter solchen Umständen reagiert das Benzaldehyd auch mit Cyanessigsäure, jedoch infolge der verminderten Acidität des Wasserstoffes der C—H Gruppe nur in geringem Maße.

ИССЛЕДОВАНИЯ С КАТАЛИЗАТОРАМИ, XXVII.

Реакция бензальдегида с соединениями, содержащими активный водород, в присутствии трифтористого бора

З. ЧЮРОШ И ДЬ. ДЕАК

(Институт органо-химической технологии Технического Университета, г. Будапешт.)

Поступило 21. апреля 1958 г.

Резюме

1. Из замещенных бензальдегидов и ацетофенонов в уксуснокислой среде при помощи комплекса трифтористого бора и ледяной уксусной кислоты авторы с хорошим выходом получили различные замещенные халконы, в том числе десять до сих пор неизвестных в литературе фторсодержащих халконов. Метод оказывается подходящим в первую очередь для получения халконов, содержащих замещенные галогены, азот и метоксильную группировку. Халконы, содержащие гидроксильную группировку, можно получить соединением соответствующих бензоил-окси-компонентов и щелочным гидролизом полученных бензоил-окси-халконов.

2. Установили, что реакция происходит и в том случае, если катализатора трифтористого бора применяют меньше стехиометрического количества. Причиной этого согласно предположению авторов является то, что уксусная кислота, обладающая амфипротическим характером, только временно передает трифтористый бор реагирующим молекулам.

3. В уксуснокислой среде из бензальдегида и этилового эфира малоновой кислоты образуется бензаль-малоновый эфир и соединение согласно Михаэлю не имеет места. Бензальдегид в этих условиях реагирует также и с циануксусной кислотой, но вследствие пониженной кислотности водорода группировки C—H реагируют только в небольшой мере.

Prof. Dr. Zoltán Csűrös }
Gyula Deák } Budapest, XI. Műegyetem.

UNTERSUCHUNGEN AUF DEM GEBIETE DES CHLORAMPHENICOLS, VII.*

ALDOLSPALTUNG IN DER THREO- β -P-NITROPHENYLSERINESTER REIHE

A. HAJÓS und J. KOLLONITSCH

(Forschungsinstitut für die Pharmazeutische Industrie, Budapest)

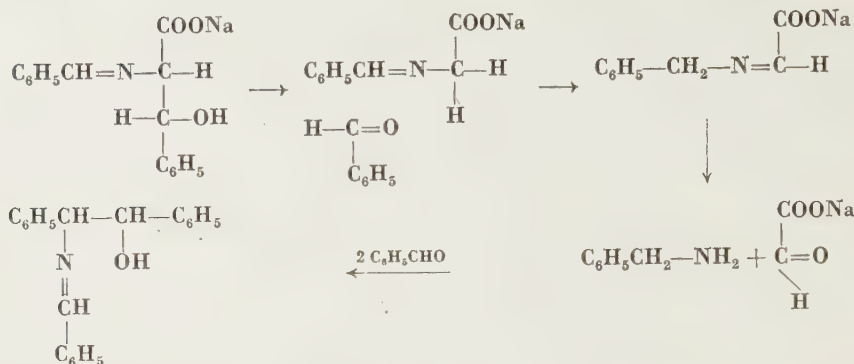
Eingegangen am 12. Mai 1958**

Aus der Literatur ist es bekannt, daß α -Amino- β -oxysäuren bei der Einwirkung basischer Katalysatoren einer Aldolspaltung (retrograden oder rückwärtigen Aldolkondensation) fähig sind. So hat schon BETTZIECHE [1] bemerkt, daß das Erlenmeyer'sche DL-threo- β -Phenylserin sich in konz. Lauge in Benzaldehyd und Glycin spaltet. BETTZIECHE und MENDER [2] beobachteten bei acylierten Phenylserinen eine ähnliche Umwandlung. DAFT und COGILL [3] haben bei der alkalischen Zersetzung des DL-Serins Glycin isoliert. CARTER und MELVILLE [4] konnten beweisen, daß sich die Betaine des DL-Threonins und DL-Allothreonins bei Einwirkung von Lauge in Betain und Acetaldehyd spalten. WIELAND und WIRTH [5] haben das bei der Hydrolyse des DL-Serins und DL-Threonins gebildete Glycin mit Papierchromatographie bzw. in Form des Kupferkomplexes nachgewiesen; WIELAND, CORDS und KECK [6] haben die alkalische Zersetzung des DL- β -Oxyvalins und DL- β -Oxyleucins mit ähnlichem Erfolg untersucht.

Interessanterweise war schon vor diesen Untersuchungen mit allgemeinem Charakter eine ähnliche Reaktion mit ganz speziellem Gepräge bekannt. ERLÉNMEYER [7] hat die Umwandlung des N-Benzal-DL-threo- β -phenylserin-Natriumsalzes in N-Benzal-1,2-diphenyl-1-oxy-2-aminoäthan beschrieben. Nach seiner Erklärung verläuft die Reaktion folgendermaßen: das Molekül spaltet sich in Benzaldehyd und Benzalglycin-Natriumsalz, das sich in die Schiff'sche Base des Benzylamins und glyoxylsauren Natriums umlagert. Letzteres hydrolysiert und das gebildete Benzylamin gibt mit 2 Molen Benzaldehyd die isolierte Verbindung. Zum Aufbau des Moleküls sind also 3 Mole Benzaldehyd und 1 Mol Glycin nötig, von letzterem bleibt nur das Stickstoffatom im Molekül.

* VI. Mitteilung: Acta Chim. Hung. 16, 461 (1958).

** Vorgelegt von L. VARGHA am 5. Dezember 1958

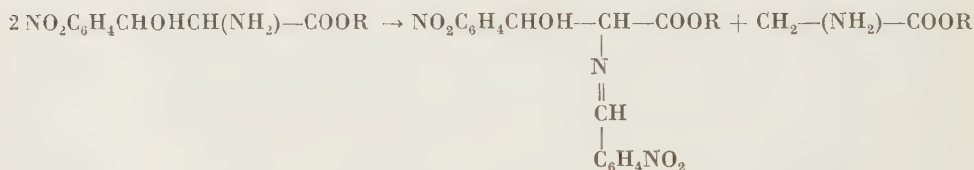


Die gebildete Glyoxylsäure wurde als Oxalsäure nachgewiesen. Hier findet also auch eine Aldolspaltung mit nachfolgender Rekombination statt. Natürlich reagieren die entsprechenden Ester in alkalischer Lösung auch in ähnlicher Weise, da sie leicht zu threo- β -Phenylserin verseift werden.

Im Falle des DL-threo- β -p-Nitrophenylserins verläuft diese Reaktion nicht. Im alkalischen Medium zersetzt es sich unter Verharzung und Ammoniakabspaltung.

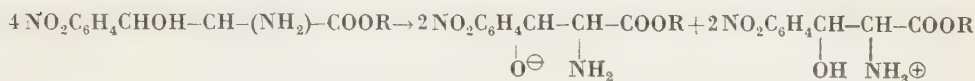
Auf überraschende Weise erleiden aber die β -p-Nitrophenylserinester schon durch Einwirkung ihrer eigenen Alkalität leicht eine Aldolspaltung mit nachfolgender Rekombination der Produkte, die aber anders reagieren, als im Falle des threo- β -Phenylserins.

ELPHIMOFF-FELKIN, FELKIN und WELWART [8] beschreiben in einer vorläufigen Mitteilung, ohne Angabe experimenteller Daten, die Umwandlung von DL-threo- und erythro- β -p-Nitrophenylserin-äthylester (2 Mole) durch Erwärmen in Alkohol zu N-p-Nitrobenzal-DL-erythro- β -p-nitrophenylserin-äthylester (1 Mol) und Glycin-äthylester (1 Mol). Diese Reaktion wurde von LÉVAI und SZÉKELY [9] zur Herstellung von p-Nitrobenzaldehyd benutzt:



Die Reaktion wurde auch von uns näher untersucht. L_s(+) oder D_s(—)-threo- β -p-Nitrophenylserin-methylester wurde ähnlichen Reaktionsbedingungen unterworfen. Es konnte wahrgenommen werden, daß sich bei 60° in wäßrigem Methanol hauptsächlich die *razemische Schiff'sche Base* mit der erythro-Konfiguration bildete, es ging also offenbar auch hier eine Aldolspaltung vorstatten, die Produkte rekombinierten sich aber *in situ* auf aus der Literatur bekanntem Wege [10] zur Schiff'schen Base.

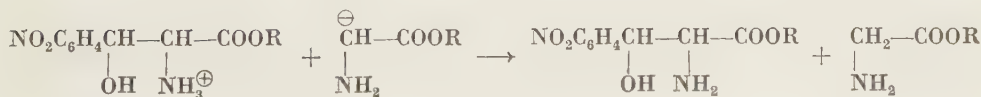
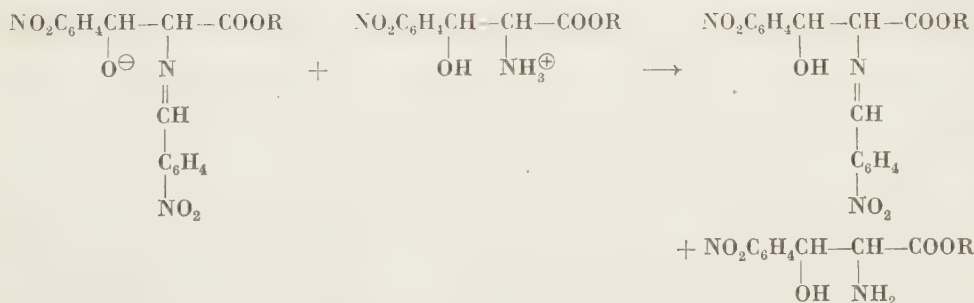
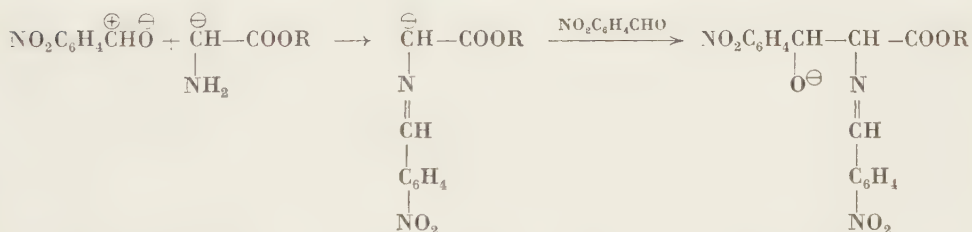
Die Nitrophenylserinester erleiden also offenbar auf Wirkung ihrer eigenen Basizität eine heterolytische Protonenwanderung, die sich nach folgender Gleichung abspielt:



Infolge eines autokatalytischen Vorganges bildet sich das Nitrophenylserinester-Anion, das sich mittels einer monomolekularen, karbonylbildenden Elimination (E_1) in p-Nitrobenzaldehyd und Glycinester-Anion spaltet (es wurden die doppelten molaren Proportionen, leichter der Übersichtlichkeit halber, genommen):



Letzteres vereinigt sich mit dem anwesenden p-Nitrobenzaldehyd zum reaktionsfähigen Karbanion (das wahrscheinlich die, bei der Kondensation auftretende, dunkelgrüne Färbung verursacht) und dieses rekombiniert sich mit dem elektrophilen Kohlenstoffatom eines weiteren Mols des p-Nitrobenzaldehyds zur Schiff'schen Base:



Der, dem zweiten Mol *p*-Nitrobenzaldehyd entsprechende Glycinester wird also in Freiheit gesetzt und kann z. B., wenn die Reaktion in der Schmelze durchgeführt wird, aus dem Gemisch abdestilliert werden.

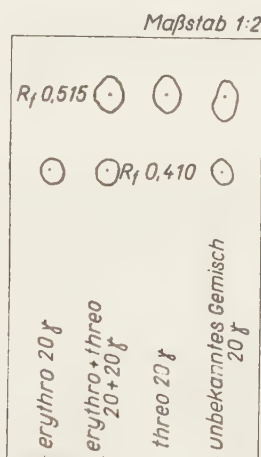
Interessanterweise wird der DL-erythro- β -*p*-Nitrophenylserin-methylester schon in schwach saurer (z. B. weinsaurer) Lösung mit wahrnehmbarer Geschwindigkeit in die Schiff'sche Base umgelagert. Als es auf Grunde mehrerer Literaturangaben [11, 12, 13], die sich mit der Kondensation von *p*-Nitrobenzaldehyd und Glycinester beschäftigen, wahrscheinlich schien, daß sich unter bestimmten Reaktionsbedingungen hauptsächlich ein Ester mit threo-Konfiguration bilden werde, haben wir uns im weiteren mit der Ausarbeitung solcher Umstände befaßt. Es war vorauszusehen, daß das Verhältnis der gebildeten Isomeren hauptsächlich von der Temperatur abhängen wird. Schon SHAW und FOX [14], sowie BERGMANN, BENDAS und KRAKAUER [15] haben bei der Kondensation von Benzaldehyd und Glycin mit Natronlauge bemerkt, daß die Erhöhung der Temperatur die Bildung des β -Phenylserins mit threo-Konfiguration begünstigt, da sich bei -5° sozusagen ausschließlich erythro- β -Phenylserin bildet.

Im Falle der Aldolspaltung des threo- β -*p*-Nitrophenylserin-methylesters fanden wir, daß bei 50° der größte Teil des Endproduktes erythro-Konfiguration besaß, dagegen enthielt das Reaktionsgemisch bei 80° schon mehr Schiff'sche Base mit threo- und weniger mit erythro-Konfiguration. Wegen Zersetzung war die Gesamtausbeute bei den Reaktionen, die bei höheren Temperaturen vollendet wurden, schon geringer. Die Isolierung der beiden Diastereoisomeren wurde durch die geringere Löslichkeit der erythro-Verbindungen ermöglicht. Besonders der große Löslichkeitsunterschied der Methylesterhydrochloride und Sulfate in Wasser machte eine leichte Trennung möglich. Die Ausbeuten sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

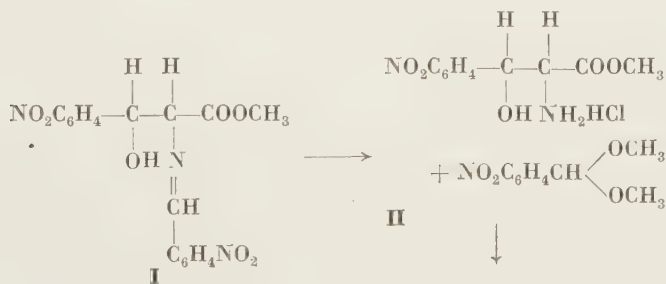
Temperatur	erythro	threo	insgesamt
50°	81%	3,5%	84,5%
60°	59%	12,0%	71,0%
80°	20%	46,0%	66,0%

Unter 50° geht die Reaktion schon sehr langsam vonstatten. Als sich im Reaktionsgemisch hauptsächlich die Schiff'sche Base mit erythro-Konfiguration bildete, haben wir diese zweckmäßig isoliert, man konnte jedoch bei einer bei höherer Temperatur verlaufenen Reaktion reineres Material isolieren, wenn die Schiff'sche Base *in situ* z. B. mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, danach aus der sauren Lösung zuerst das *p*-Nitrobenzaldehyd und DL-erythro- β -*p*-Nitrophenylserin-methylestersulfat abfiltriert wurde (das *p*-Nitrobenzaldehyd kann von dem DL-erythro- β -*p*-Nitrophenylserin-methylester-sulfat mit Wasserdampf verjagt werden). Die Mutterlauge wurde danach alkalisch gemacht und der ausgeschiedene DL-threo- β -*p*-Nitrophenylserin-methylester abfiltriert. Die gebildeten erythro- und threo-Verbindungen konnten auch

nebeneinander mit Hilfe der Papierchromatographie nachgewiesen werden. Zuerst wurden sie in die freien Aminosäure überführt und danach die auf Filterpapier (Whatman No. 1. oder Macherey und Nagel No. 61.) aufgetragenen Substanzen im absteigenden Papierchromatogramm, im System n. Butylalkohol, Aceton, konz. Ammoniak und Wasser (8 : 1 : 1 : 6) entwickelt. Das fertige Chromatogramm gab mit Ninhydrin besprüht rosa Flecke. Der R_f -Wert des erythro- β -p-Nitrophenylserins ergab sich als 0,410, der des threo- β -p-Nitrophenylserins als 0,515 (siehe Abbildung). Interessanter Weise ermöglichen die Systeme Phenol-Wasser und n. Butylalkohol-Essigsäure-Wasser, die zur Trennung der gewöhnlichen Aminosäuren gut geeignet sind, hier keine Scheidung.



Der sich bei niedrigerer Temperatur bildende N-p-Nitrobenzal-DL-erythro- β -p-nitrophenylserin-methylester (I) kann auf einfache Weise mit Hilfe folgender Schritte in den N-Acetyl-DL-threo- β -p-nitrophenylserin-methylester überführt werden :

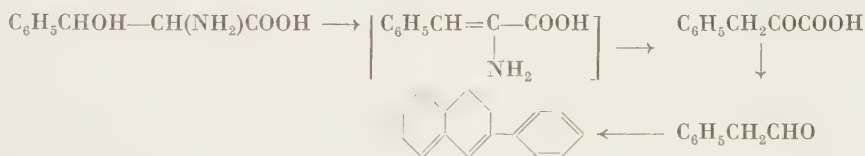


d-Bromcamphersulfonsäure [18], L(+)-Milchsäure [19] und Dibenzoyl-d-weinsäure [20] bekannt. Diese Methoden haben aber nur geringe praktische Bedeutung.) Das weinsaure Salz des DL-erythro- β -p-Nitrophenylserin-methyl-esters konnte durch Umkristallisieren nicht in die Diastereoisomeren Salzpaare zerlegt werden, da es sich, in Alkohol erwärmt, in die entsprechende Schiff'sche Base umlagerte. Von den erhaltenen Estern haben wir auch mehrere Abkömmlinge hergestellt, die im experimentellen Teil beschrieben sind.

Eine andere bekannte Reaktion der α -Amino- β -oxysäuren ist ihre Umwandlung in die α -Ketosäuren, die gleichfalls von einer Protonenabspaltung eingeführt wird [6]:

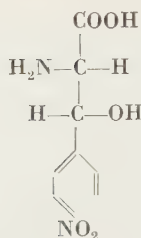
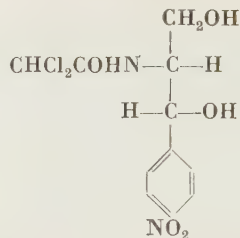


Diese Reaktion ist auch in der threo- β -Phenylserinreihe bekannt. Nach BETTZICHE [1] bildet sich aus threo- β -Phenylserin in stark saurer Lösung, über die Zwischenprodukte Phenylbrenztraubensäure und Phenylacetaldehyd, β -Phenyl-naphthalin (letzteres bildet sich aus 2 Molen Phenylacetaldehyd):



CARTER und VAN LOON [21] konnten, bei einer Ausbeute von 80–85%, mit dieser Reaktion β -Phenyl-naphthalin mit Hilfe von wäßriger Bromwasserstoffsäure herstellen (sie bezweifeln, daß die Ketosäure ein Zwischenprodukt sei). Das DL-threo- β -p-Nitrophenylserin erwies sich unter ähnlichen experimentellen Umständen als gänzlich stabil. Sogar nach längerem Kochen mit Bromwasserstoffsäure konnte keine Änderung wahrgenommen werden. Die elektronenanziehende Wirkung der p-Nitro-Gruppe verhindert also in diesem Fall die Wasserabspaltung.

In der Literatur finden sich häufig widersprechende konfigurative Bezeichnungen in Verbindung mit den optisch aktiven β -p-Nitrophenylserinen und β -p-Nitrophenylserinolen. Darum wünschen wir zu betonen, daß es im Zusammenhang mit den bisherigen Konventionen zweckmäßig erscheint, die Konfiguration der Aminosäureabkömmlinge auf das Aminogruppe-tragende, die Konfiguration der Chloramphenicolabkömmlinge auf das Hydroxylgruppe-tragende Kohlenstoffatom zu beziehen.

**L_s(-)-threo-β-p-Nitrophenylserin****N-Dichloracetyl-D_s(+)-threo-β-p-Nitrophenylserinol (Chloramphenicol)**

S. BARCZA danken wir für die technische Hilfe und Frl. Dr. L. SZABÓ für die Mikroanalysen.

Beschreibung der Versuche

DL-threo-β-p-Nitrophenylserin-methylester-hydrochlorid

1500 ml Methanol wurden bei Zimmertemperatur mit Salzsäuregas gesättigt, in die erhaltene ungefähr 30%ige methanolische Salzsäure wurden 380 g DL-threo-β-p-Nitrophenylserin (zur Herstellung siehe Mitteilung V.) eingestreut. 10 Minuten wurde bei Zimmertemperatur nachgerührt (inzwischen bildete sich das Hydrochlorid), danach 2 Stunden am Wasserbade von 80° unter Rühren gekocht. Die innere Temperatur muß den Siedepunkt des Methanols erreichen, sonst geht die Esterifizierung nicht ganz vonstatten. Das Gemisch wurde über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen, danach abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Ausbeute 377 g (80%), Schmp.: 198—200° (Zersetzung).

C₁₀H₁₃O₅N₂Cl (276, 5). Ber. C 43,40; H 4,70; N 10,13; Cl 12,84. Gef. C 43,80; H 4,78; N 9,88; Cl 13,07%.

DL-threo-β-p-Nitrophenylserin-methylester

2500 ml Wasser wurden auf 50° erwärmt und 410 g DL-threo-β-p-Nitrophenylserin-methylester-hydrochlorid unter Rühren darin gelöst. Die erhaltene Lösung wurde mit 2 g Knochenkohle geklärt, danach bei 10° mit der Mischung von 122 ml konz. Ammoniak (21,9 g Ammoniak in 100 ml Lösung) und 400 ml Wasser, innerhalb 30 Minuten unter kräftigem Rühren, versetzt. Der Ester schied in feinen nadelförmigen Kristallen aus, die abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurden. Im Vakuum wurden sie unter 50° getrocknet. Ausbeute 332,1 g (94%), Schmp.: 140—141° (Zers.).

C₁₀H₁₂O₅N₂ (240). Ber. C 50,00; H 5,00; N 11,67. Gef. C 49,87; H 4,94; N 11,55%.

d-Weinsaures Salz des L_s(+)-threo-β-p-Nitrophenylserin-methylesters

208 g d-Weinsäure wurden in 1660 ml Methanol gelöst, danach bei 50° mit 332 g DL-threo-β-p-Nitrophenylserin-methylester versetzt. Das Gemisch wurde 1 Stunde bei 50° gerührt, danach auf 30° abgekühlt, die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Ausbeute 256,5 g (95%), Schmp.: 163—165° (Zers.), (α)_D—5° (c = 2, in Wasser).

C₁₄H₁₈O₁₁N₂ (390). Ber. N 7,18. Gef. N 7,12%.

d-Weinsaures Salz des D_s(-)-threo-β-p-Nitrophenylserin-methylesters

Die Mutterlauge des vorangehenden Experiments wurde im Vakuum eingedampft, und der ölige Rückstand aus 200 ml Wasser kristallisiert. Ausbeute 165 g. Schmp.: 149—150° (Zers.), (α)_D + 25° (c = 2 in Wasser).

C₁₄H₁₈O₁₁N₂ (390). Ber. N 7,18. Gef. N 7,09%.

L_s (+)-threo-β-p-Nitrophenyl-methylester

256,6 g d-weinsaures Salz des L_s(+)-Esters wurden bei 60° in 1500 ml Wasser gelöst und unter Kühlung bei 35° mit 735 ml 10%iger Natriumkarbonatlösung versetzt. Die Kühlung wurde inzwischen so fortgesetzt, daß der größte Teil der Natriumkarbonatlösung innerhalb 45 Minuten bei 15–20° zur Lösung fließt. 15 Minuten wurde nachgerührt, die ausgeschiedenen nadelförmigen Kristalle abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum unter 50° getrocknet. Ausbeute 142,6 g (94%), Schmp.: 134–135° (Zers.), (α)_D + 28° (c = 2 in Dioxan), –25° (c = 2 in n Salzsäure). Es ist zweckmäßig die Substanz im Dunkeln zu halten.

C₁₀H₁₂O₅N₂ (240). Ber. N 11,67; OCH₃ 12,92. Gef. N 11,60; OCH₃ 12,65%.

D_s (–)-threo-β-p-Nitrophenylserin-methylester

Ähnlich herstellbar, wie im vorangehenden Experiment, aus dem entsprechenden d-weinsauren Salz des D_s (–)Esters. Schmp.: 132–133° (Zers.), (α)_D –26° (c = 2 in Dioxan), + 22° (c = 2 in n Salzsäure).

C₁₀H₁₂O₅N₂ (240). Ber. N 11,67; OCH₃ 12,92. Gef. N 11,58; OCH₃ 12,85%.

Racemisierung des L_s (±)-, bzw. D_s (–)-threo-β-p-Nitrophenylserin-methylesters

Ein Gemisch von 150 ml Alkohol und 150 ml Wasser wurde auf 80° erwärmt, danach unter kräftigem Rühren innerhalb 3 Minuten mit 100 g L_s (+)- oder D_s (–)-threo-β-p-Nitrophenylserin-methylester versetzt und 5 Minuten bei 83° gerührt. Nachher wurde unter Eiskühlung innerhalb 10 Minuten verdünnte Schwefelsäure (15 ml konz. Schwefelsäure mit Wasser zu 50% verdünnt) zutropft. Das Gemisch soll die Temperatur von ungefähr 40° aufnehmen. Gelbe Kristalle begannen auszuschcheiden, danach wurden 500 ml Eiswasser zugegeben und 1 Stunde bei 10° gerührt. Es schieden 54,82 g Kristalle aus, Schmp.: 95–117°. (Diese Substanz wurde in einem Gemisch von 2,5 ml konz. Schwefelsäure und 100 ml Wasser der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es wurden 26 g p-Nitrobenzaldehyd gewonnen. Schmp.: 103–104°. Aus der Mutterlauge der Wasserdampfdestillation konnten — nach dem Einstellen der Lösung auf pH 6 — 9,5 g DL-erythro-β-p-Nitrophenylserin gewonnen werden. Schmp.: 180–181° (Zers.)). Die Mutterlauge wurde mit 25 ml konz. Ammoniak alkalisch gemacht, es schieden 23 g DL-threo-β-p-Nitrophenylserin-methylester aus. Schmp.: 125–128° (Zers.).

C₁₀H₁₂O₅N₂ (240). Ber. N 11,67. Gef. N 11,35%.

N-p-Nitrobenzal-DL-erythro-β-p-nitrophenylserin-methylester (I)

1. 200 g L_s (+)- oder D_s (–)-threo-β-p-Nitrophenylserin-methylester wurden in einer Mischung von 600 ml Methanol und 300 ml Wasser 5 Stunden bei 50° gerührt, die ausgeschiedenen Kristalle nach Eiskühlung abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Ausbeute 125,6 g (81%), Schmp.: 156–157°. Aus Chloroform-Äther umkristallisiert. Schmp.: 160–161°. Optisch inaktiv.

C₁₇H₁₅O₇N₃ (373). Ber. C 54,69; H 4,02; N 11,26. Gef. C 55,02; H 4,19; N 11,37%.

Zur Mutterlauge der Schiff'schen Base wurden 40 ml konz. Salzsäure gegeben, danach das Methanol im Vakuum unter 40° verjagt. Die wäßrige Lösung wurde geklärt und mit 15 ml konz. Ammoniak auf pH 5 eingestellt. Vom ausgeschiedenen Harz wurde die Lösung abgossen, danach mit weiterem 15 ml konz. Ammoniak auf pH 8 eingestellt. Es schieden 3,46 g DL-threo-β-p-Nitrophenylserin-methylester aus. Schmp.: 120–124° (Zers.).

C₁₀H₁₂O₅N₂ (240). Ber. N 11,67. Gef. N 11,35%.

2. 36,5 g p-Nitrobenzaldehyd wurden in 100 ml Methanol bei Zimmertemperatur gelöst, danach unter kräftigem Rühren mit 10,72 g Glycinmethylester versetzt. Die Lösung nahm zuerst eine grüne Farbe an, danach schieden gelbe nadelförmige Kristalle aus. Ausbeute 24,15 g, Schmp.: 155–156°. Aus Chloroform-Äther umkristallisiert, Schmp.: 161–162°. Gab keine Schmelzpunktdepression mit der im vorangehenden Experiment dargestellten Schiff'schen Base.

C₁₇H₁₅O₇N₃ (373). Ber. C 54,69; H 4,02; N 11,26. Gef. C 54,95; H 4,15; N 11,30%.

N-p-Nitrobenzal-L_s (–)-threo-β-p-nitrophenylserin-methylester

9 g L_s (+)-threo-β-p-Nitrophenylserin-methylester wurden in 450 ml Chloroform gelöst und danach unter kräftigem Rühren mit 5,5 g p-Nitrobenzaldehyd und 4,5 g wasserfreiem Natriumsulfat versetzt. Nach Rühren von einigen Stunden wurde die Mischung 3 Tage bei

Zimmertemperatur stehen gelassen, das Natriumsulfat abfiltriert und die Chloroformlösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der kristalline Rückstand (14,55 g) wurde mit 20 ml Äther abfiltriert: 12,15 g, Schmp.: 122—127°. In 25 ml Chloroform gelöst und mit 25 ml Äther ausgefällt: 8,86 g, Schmp.: 125—127°, (α)_D —61° (c = 2 in Chloroform).
 $C_{17}H_{15}O_7N_3$ (373). Ber. C 54,69; H 4,02; N 11,26. Gef. C 54,88; H 4,08; N 11,32%.

N-p-Nitrobenzal-DL-threo- β -p-nitrophenylserin-methylester

Der Versuch wurde mit den gleichen Substanzmengen und auf ähnlicher Weise, wie das vorangehende Experiment, ausgeführt. Der racemische Ester löste sich erst nach Zugabe des p-Nitrobenzaldehyds in Chloroform. Gewicht des rohen Rückstandes 14,02 g, mit Äther abfiltriert 12,93 g, Schmp.: 130—133°. Nach Umkristallisieren aus Chloroform-Äther war keine Änderung im Schmelzpunkt wahrnehmbar.

$C_{17}H_{15}O_7N_3$ (373). Ber. C 54,69; H 4,02; N 11,26. Gef. C 55,05; H 4,21; N 11,12%.

DL-erythro- β -p-Nitrophenylserin-methylester-hydrochlorid (II)

5 g N-p-Nitrobenzal-DL-erythro- β -p-nitrophenylserin-methylester (I) wurden mit 40 ml 20%iger methanolischer Salzsäure 2 Stunden am siedenden Wasserbade erwärmt, das Gemisch abgekühlt, und die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert. Ausbeute 2,86 g (77,5%). Schmp.: 203—205° (Zers.). Aus Wasser umkristallisiert, Schmp.: 207—208° (Zers.).

$C_{10}H_{13}O_5N_2Cl$ (276,5). Ber. N 10,13; Cl 12,84. Gef. N 10,10; Cl 12,70%.

Die Mutterlauge wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit 10 ml 2n Salzsäure 1 Stunde am siedenden Wasserbade hydrolysiert. Es schied 2,01 g p-Nitrobenzaldehyd aus, Schmp.: 99—101°. Aus wäßrigem Alkohol umkristallisiert, Schmp.: 104—105°.

$C_7H_5O_3N$ (151). Ber. N 9,27. Gef. N 9,25%.

DL-erythro- β -p-Nitrophenylserin-äthylester-hydrochlorid

5 g N-p-Nitrobenzal-DL-erythro- β -p-nitrophenylserin-methylester (I) wurden mit 20 ml 25%iger äthanolischer Salzsäure am siedenden Wasserbade 2 Stunden gekocht, nach dem Abkühlen die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Ausbeute 3,19 g (86,5%), Schmp.: 200—202° (Zers.).

$C_{11}H_{15}O_5N_2Cl$ (290,5). Ber. N 9,64; Cl 12,56. Gef. N 9,72; Cl 12,32%.

N-O-Diacetyl-DL-erythro- β -p-nitrophenylserin-äthylester

1 g DL-erythro- β -p-Nitrophenylserin-äthylester-hydrochlorid wurde mit 5 ml Essigsäureanhydrid 1 Stunde im Ölbade von 140° gekocht, die erhaltene Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der ölige Rückstand wurde aus Alkohol kristallisiert. Ausbeute 0,97 g, Schmp.: 139—141°. Mit dem nach [22] hergestellten Material ergab die Substanz keine Schmelzpunktsdepression.

$C_{15}H_{18}O_7N_2$ (338). Ber. N 8,28. Gef. N 8,31%.

N-Acetyl-DL-erythro- β -p-nitrophenylserin-methylester (III)

8,66 g DL-erythro- β -p-Nitrophenylserin-methylester-hydrochlorid (II) wurden in 100 ml Wasser suspendiert, danach bei 10° unter kräftigem Rühren innerhalb 15 Minuten mit 5 ml Essigsäureanhydrid und 50 ml 10%iger Natriumhydrokarbonatlösung versetzt. 30 Minuten wurde bei 10° nachgerührt, die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert, Ausbeute 8,25 g (94%). Schmp.: 175—178°. Aus Alkohol umkristallisiert, Schmp.: 178—179°.

$C_{12}H_{14}O_6N_2$ (282). Ber. N 9,93. Gef. N 9,90%.

N-Acetyl-DL-threo- β -p-nitrophenylserin-methylester (V)

1 g N-Acetyl-DL-erythro- β -p-nitrophenylserin-methylester (III) wurde in 3 ml Thionylchlorid 30 Minuten bei 0° gerührt, danach vorsichtig mit 6 ml 3%iger Natriumhydrokarbonatlösung tropfenweise versetzt. 30 Minuten wurde bei 0° stehen gelassen, danach

mit weiteren 25 ml 10%iger Natriumhydrokarbonatlösung auf pH 9 eingestellt. Ausbeute 0,93 g (93%), Schmp.: 197—198°.

$C_{12}H_{14}O_6N_2$ (282). Ber. N 9,93. Gef. N 9,80%.

N-p-Nitrobenzal- α -amino- β -p-nitrophenyl- β -chlor-propionsäuremethylester

In 30 ml Thionylchlorid wurden bei 0° unter Rühren 9,7 g N-p-Nitrobenzal-DL-erythro- β -p-nitrophenylserin-methylester (I) gestreut. Die gebildete klare Lösung erstarrte nach 5 Minuten. Zur Mischung wurden 30 ml Äther gegeben, die ausgeschiedenen Kristalle wurden abfiltriert und mit Äther gewaschen: 6,39 g, Schmp.: 170—173° (Zers.).

$C_{17}H_{14}O_6N_3Cl$ (391,5). Ber. N 10,73; Cl 9,07. Gef. N 10,25; Cl 8,85%.

Obige Verbindung wurde mit 50%iger wäßriger Essigsäure 2 Stunden gekocht, es konnte neben anderen, nicht identifizierten Verbindungen erythro- β -p-Nitrophenylserin-methylester-hydrochlorid isoliert werden (das threo-Isomere ließ sich im Gemisch nicht nachweisen).

DL-erythro- β -p-Nitrophenylserin

2 g DL-erythro- β -p-Nitrophenylserin-methylester-hydrochlorid wurden in einer Mischung von 20 ml Wasser und 1,5 ml 10n Natronlauge 10 Minuten bei 0° geschüttelt, danach mit 0,8 ml Essigsäure auf pH 6 eingestellt. Es schieden 1,17 g Kristalle aus. Schmp.: 175—177° (Zers.). Ausbeute 71,5%.

$C_9H_{10}O_5N_2$ (226). Ber. N 12,34. Gef. N 12,20%.

DL-threo- β -p-Nitrophenylserin

1. 2 g N-Acetyl-DL-threo- β -p-nitrophenylserin-methylester (V) wurden mit 20 ml 5n Salz-säure 4½ Stunden am siedenden Wasserbade erwärmt, die erhaltene klare Lösung mit 10 ml 10n Natronlauge auf pH 6 eingestellt. Ausbeute 1,43 g (89%). Schmp.: 187—188° (Zers.).

2. 2 g DL-threo- β -p-Nitrophenylserin-methylester wurden mit 15 ml n Natronlauge 30 Minuten bei Zimmertemperatur gerührt, die erhaltene Lösung mit Knochenkohle geklärt und mit 0,6 ml Essigsäure neutralisiert. Es schieden 1,56 g Kristalle aus. Schmp.: 179—180° (Zers.).

$C_9H_{10}O_5N_2$ (226). Ber. N 12,34. Gef. N. 12,25%.

L_s (—)-threo- β -p-Nitrophenylserin

1. 2 g L_s (+)-threo- β -p-Nitrophenylserin-methylester wurden mit 15 ml n Natronlauge 30 Minuten bei Zimmertemperatur geschüttelt und nach Filtrieren mit 0,6 ml Essigsäure neutralisiert. Es schieden 1,41 g nadelförmige Kristalle aus. Schmp.: 204—206° (Zers.). (α)_D —38° (c = 2 in n Salzsäure).

2. 25 g L_s (+)-threo- β -p-Nitrophenylserin-methylester wurden mit 100 ml 5n Salz-säure 6 Stunden am siedenden Wasserbade hydrolysiert. Die erhaltene Lösung wurde geklärt und mit 50 ml 10n Natronlauge auf pH 4 eingestellt. Ausbeute 19,16 g (82%), Schmp.: 203—205° (Zers.), (α)_D —38° (c = 1 in n Salzsäure).

$C_9H_{10}O_5N_2$ (226). Ber. N 12,39. Gef. N 12,28%.

N-Acetyl-L_s (+)-threo- β -p-nitrophenylserin-methylester

50 g L_s(+)-threo- β -p-Nitrophenylserin-methylester wurden in 80 ml Essigsäure bei Zimmertemperatur gelöst und unter Kühlung 25 ml Essigsäureanhydrid zugetropft. Die Lösung wurde 30 Minuten bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei blättrige Kristalle ausschieden. Unter Kühlen wurde 200 ml Wasser zugegeben und die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert. Ausbeute 46,90 g (80%), Schmp.: 172—173°, (α)_D +22° (c = 1 in Methanol).

$C_{12}H_{14}O_6N_2$ (282). Ber. N 9,93. Gef. N 9,75%.

2-Methyl-4-p-nitrobenzal- Δ_2 -oxazolin-5-on

10 g L_s (—)threo- β -p-Nitrophenylserin wurden in 15 ml Pyridin gelöst und nach Zugabe von 20 ml Essigsäureanhydrid 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Aus der Lösung schieden nadelförmige Kristalle aus, die abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurden. Ausbeute 7,60 g, Schmp.: 183—185°. Aus Chloroform umkristallisiert Schmp.: 186—187°. $C_{11}H_8O_4N_2$ (232). Ber. N 12,07. Gef. N 11,95%.

N-Acetyl- L_s (+)-threo- β -p-nitrophenylserin

4 g L_s (—)threo- β -p-Nitrophenylserin wurden unter Eiskühlung in 25 ml n Natronlauge gelöst und danach mit 4 ml Essigsäureanhydrid 20 Minuten bei 20° geschüttelt. Von kristalliner Ausscheidung wurde abfiltriert und die Mutterlauge angesäuert. Ausbeute 2,73 g (56%), Schmp.: 188—190° (Zers.), $(\alpha)_D + 42^\circ$ ($c = 2$ in 0,1n Natronlauge). $C_{11}H_{12}O_6N_2$ (268). Ber. N 10,45. Gef. N 10,32%.

DL-erythro- β -p-Nitrophenylserin-methylester

2 g DL-erythro- β -p-Nitrophenylserin-methylester-hydrochlorid (II) wurden in 50 ml Wasser suspendiert und mit 0,8 g Natriumhydrogencarbonat 2 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Es schieden 1,16 g Kristalle aus. Schmp.: 114—115° (Zers.). Aus Alkohol-Petroläther umkristallisiert Schmp.: 115—116° (Zers.).

$C_{10}H_{12}O_5N_2$ (240). Ber. N 11,67; OCH_3 12,92. Gef. N 11,71; OCH_3 12,90%.

Versuche zur Spaltung des DL-erythro- β -p-Nitrophenylserin-methylesters in die optischen Antipoden

1. 0,56 g d-Weinsäure wurden in 4,5 ml Methanol bei 60° gelöst, zur Lösung unter Rühren 0,9 g DL-erythro- β -p-Nitrophenylserin-methylester gegeben. Nach Lösung der Substanz schieden sofort Kristalle aus, die abfiltriert und mit Methanol gewaschen wurden. Nach Trocknen 1,14 g, Schmp.: 144—145° (Zers.). (Weinsaures Salz des racemischen erythro-Esters.) $(\alpha)_D + 10^\circ$ ($c = 2$ in Wasser).

$C_{14}H_{18}O_{11}N_2$ (390). Ber. N 7,18. Gef. N 7,09%.

1,5 g des obigen weinsauren Salzes wurden in 20 ml Wasser gelöst und mit 4 ml 10%-iger Natriumcarbonatlösung alkalisch gemacht. Es schieden 0,71 g Kristalle aus. Schmp.: 114—115° (Zers.). $(\alpha)_D 0^\circ$ ($c = 2$ in Dioxan).

2. 6,2 g d-Weinsäure wurden in 100 ml Methanol gelöst und mit 10 g DL-erythro- β -p-Nitrophenylserin-methylester 2 Stunden bei 60° gerührt. Es schieden 6,57 g Schiff'sche Base (I) aus. Schmp.: 163—164°. Ausbeute 84%.

$C_{17}H_{15}O_7N_3$ (373). Ber. N 11,26. Gef. N 10,98%.

Reaktion des DL-threo- β -p-Nitrophenylserins mit wäßrigem Bromwasserstoff

1 g DL-threo- β -p-Nitrophenylserin wurde mit 5 ml 48%igem wäßrigem Bromwasserstoff eine Stunde am siedenden Wasserbade gekocht, die erhaltene Lösung über Nacht im Eischrank stehen gelassen. Es schieden 1,02 g des Hydrobromids aus (75%), Schmp.: 194—196° (Zers.).

$C_9H_{11}O_5N_2Br$ (307). Ber. N 9,12; Br 26,10. Gef. N 8,93; Br 25,60%.

ZUSAMMENFASSUNG

L_s (+)- oder D_s (—)-threo- β -p-Nitrophenylserin-methylester wurde in wäßrigem Alkohol zu N-p-Nitrobenzal-DL-erythro- und DL-threo- β -p-nitrophenylserin-methylester und Glycin-methylester umgelagert. Aus dem Verlauf der Reaktion konnte man folgern, daß zuerst eine Aldolspaltung mit nachfolgender Rekombination der Komponente vor sich geht. L_s (+)- und D_s (—)-threo- β -p-Nitrophenylserin-methylester konnten sehr einfach und mit guter Ausbeute, durch Spaltung der racemischen Verbindung mit d-Weinsäure in die optischen Antipoden, hergestellt werden. Die Trennung des erythro- und threo- β -p-Nitrophenylserins konnte mit Papierchromatographie im System n. Butylalkohol : Aceton : konz. wäßriger Ammoniak : Wasser (8 : 1 : 1 : 6) durchgeführt werden.

LITERATUR

1. F. BETTZIECHE: Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. **150**, 177 (1925).
2. F. BETTZIECHE, R. MENDER: Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. **172**, 56 (1927).
3. F. S. DAFT, R. D. COCHILL: J. Biol. Chem. **90**, 341 (1931).
4. H. E. CARTER, D. B. MELVILLE: J. Biol. Chem. **133**, 109 (1940).
5. TH. WIELAND, L. WIRTH: Chem. Ber. **82**, 468 (1949).
6. TH. WIELAND, H. CORDS, E. KECK: Chem. Ber. **87**, 1312 (1954).
7. E. ERLIENMEYER JR.: Liebigs Ann. Chem. **307**, 115 (1899).
8. I. ELPHIMOFF-FELKIN, H. FELKIN, Z. WELVART: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **234**, 1564 (1952).
9. L. LÉVAI, P. SZÉKELY: Ung. Pat. 144 043.
10. E. D. BERGMANN, M. GENAS, H. BENDAS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **231**, 361 (1950).
11. Schweizerisches Patent 301 435.
12. I. ELPHIMOFF-FELKIN, H. FELKIN, Z. WELVART: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **234**, 1627 (1952).
13. E. HAVINGA, E. L. T. M. SPITZER: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **76**, 173 (1957).
14. K. N. F. SHAW, S. W. FOX: J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3421 (1953).
15. E. BERGMANN, H. BENDAS, E. KRAKAUER: J. Chem. Soc. (London) **1954**, 1064.
16. H. K. MÜLLER: Liebigs Ann. Chem. **598**, 70 (1956).
17. G. EHRRHART, W. SIEDEL, H. NAHM: Chem. Ber. **90**, 2088 (1957).
18. Französisches Patent 1 068 727.
19. I. ELPHIMOFF-FELKIN, H. FELKIN, Z. WELVART: Bull. Soc. Chim. France **1955**, 145; englisches Patent 762 357.
20. Indisches Patent 48 135.
21. H. E. CARTER, E. J. VAN LOON: J. Amer. Chem. Soc. **60**, 1079 (1938).
22. G. CARRARA, G. F. CRISTIANI, V. D'AMATO, E. PACE, R. PAGANI: Gazz. Chim. Ital. **82**, 325 (1952).

STUDIES IN THE FIELD OF CHLORAMPHENICOL, VII.

Retrograde aldol condensation in the threo- β -p-nitrophenylserineester series

A. HAJÓS and J. KOLLONITSCH

(Research Institute of the Pharmaceutical Industry, Budapest)

Received May 12, 1958

Summary

Methyl- L_s (+) or D_s (-)-threo- β -p-nitrophenylserinate was rearranged in aqueous alcohol to methyl-N-p-nitrobenzal-DL-erythro and DL-threo- β -p-nitrophenylserinate and methyl-glycinate. From the course of the reaction it could be concluded that first a retrograde aldol condensation took place which was followed by the recombination of the components. L_s (+) and D_s (-)-methyl-threo- β -p-nitrophenylserinate were prepared very simply and in fair yields by resolution with d-tartaric acid. The separation of erythro and threo- β -p-nitrophenylserine was possible by paper chromatography in a system n-butylalcohol, acetone, concentrated aqueous ammonia and water (8:1:1:6).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХЛОРАМФЕНИКОЛА, VII.

Ретроградная альдольная конденсация в ряду эфиров трео-бета-п-нитрофенилсерина

А. ХАЙОШ и Я. КОЛЛОНИЧ

(Исследовательский институт фармацевтической промышленности, Г. Вудапешт)

Поступило 12. мая. 1958 г.

Резюме

Метиловый эфир L_s (+)- или D_s (-)-трео-бета-п-нитрофенилсерина в водном растворе спирта превратили в метиловый эфир N-п-нитробензал-DL-эритро- и DL-трео-бета-п-нитрофенил-серина и глицина. Из прохождения реакции можно сделать заключение,

что сначала происходит ретроградная альдольная конденсация, после чего компоненты рекомбинируются. Метилловый эфир $L_s(+)$ - и $D_s(-)$ -трео-бета-п-нитрофенил-серина очень просто и с хорошим выходом можно получить, таким образом, что рацемическое соединение разлагают на оптические антиподы с помощью d-виннокаменной кислоты. Для разделения эритро- и трео-бета-п-нитрофенилсерина пользовались методом бумажной хроматографии в смеси n-бутилового спирта, ацетона, концентрированного водного раствора аммиака и воды в соотношении 8:1:1:6.

Andor HAJÓS Budapest, VII. Rottenbiller u. 26.

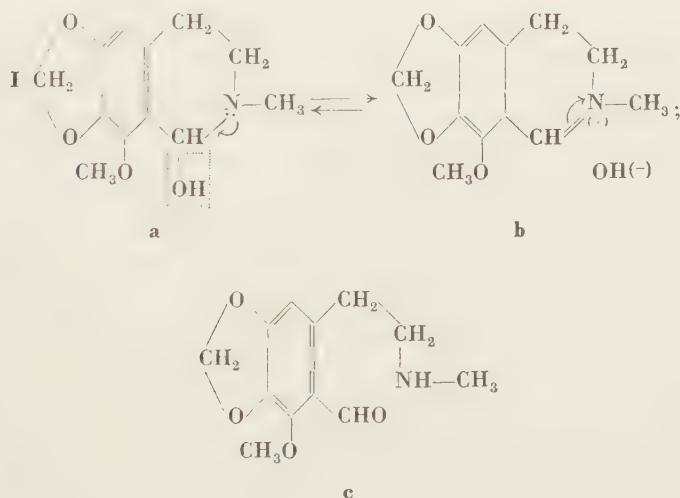
DIE TAUTOMERIE DER HETEROCYCLISCHEN, PSEUDOBASISCHEN AMINOCARBINOLE

D. BEKE

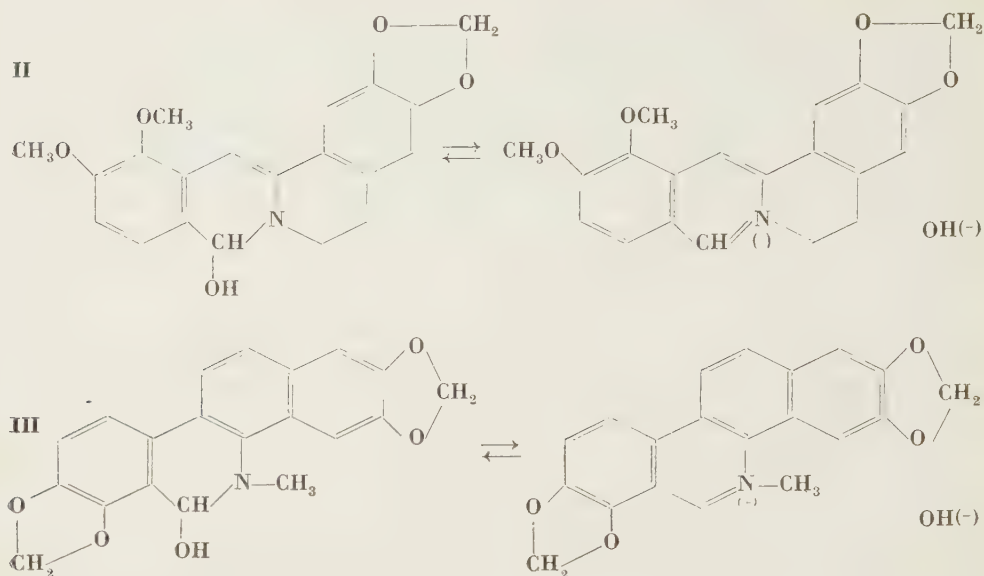
(Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 26. Mai 1958*

Auf dem II. Ungarischen Chemikerkongreß im Jahre 1955 haben wir über die Ergebnisse unserer Untersuchungen über das Kotarnin (**I**), einen typischen und zugleich den am besten bekannten Vertreter der heterocyclischen, pseudobasischen Aminocarbinole berichtet [1—4]. Seitdem habe ich diese Untersuchungen mit meinen Mitarbeitern: M. B. BÁRCZAI, K. HARSÁNYI, Cs. SZÁNTAY und L. TÖKE auf zwei native Alkaloide: das Berberin (**II**) und das Sanguinarin (**III**), sowie auf verschiedene synthetische Modellsubstanzen (hauptsächlich auf die im nächstfolgenden Vortrage [5] zu behandelnden Kotarninanaloge) ausgedehnt, wodurch es ermöglicht wurde, Schlüsse von allgemeinerer Gültigkeit zu ziehen.



* Vorgetragen auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker im Mai 1958.



Sämtliche Lehr- und Handbücher der organischen Chemie, sowie Monographien über theoretisch-organische Chemie, Alkaloidchemie und Arzneimittelchemie behandeln diese Verbindungen als dreifach tautomere Substanzen, bei welchen die quartäre Ammoniumhydroxyd-, die pseudobasische Aminocarbinol-, sowie die offenkettige Aminoaldehydform miteinander im Gleichgewicht stehen.

Dieses Problem wurde in der Literatur der letzten 70 Jahre sehr ausführlich erörtert; damit verknüpfte Namen sind in erster Linie die von A. HANTZSCH, H. DECKER, W. ROSER, A. KAUFMANN, W. KÖNIG, M. FREUND, C. LIEBERMANN, TH. ZINCKE, J. GADAMER, R. ROBINSON, J. G. ASTON, B. B. DEY und P. L. KANTAM, sowie F. KRÖHNKE, aber auch die aus der letzten Zeit stammenden Abhandlungen lassen es außer Acht, daß die Annahme dieser dreifachen Tautomerie das gleichzeitige Bestehen der beiden Grundtypen der Tautomerie: der Prototropie und der Anionotropie bedeutet.

NESSMEJANOV und KABATSCNIK [6] haben darauf hingewiesen, daß der Umstand, eine Substanz reagiere gemäß zweier (oder mehrerer) möglichen Strukturformeln, noch nicht unbedingt bedeutet, daß etwa sämtliche, diesen Strukturformeln entsprechenden Molekelarten auch tatsächlich existierten, und daß die einzelnen Tautomeren in reinem Zustande isolierbar, oder daß wenigstens ihre Gegenwart im Gleichgewicht nachzuweisen wäre.

Es erhebt sich die Frage, inwiefern man im Falle der betrachteten Aminocarbinole berechtigt sei, die Existenz der drei tautomeren Formen anzunehmen und welche Faktoren die größere Stabilität der einen oder der anderen tautomeren Form bedingen.

Das Verhältnis zwischen dem quartären Ammoniumhydroxyd und dem Amincarbinol kann — streng genommen — gar nicht als Tautomerie angesehen werden. INGOLD [7] weist, indem er zwischen den pseudobasischen Aminocarbonen und dem Phenylnitromethan — als einer Pseudosäure — eine Parallele zieht, darauf hin, daß »die Base keine zweite kovalente, aber dennoch sehr leicht ionisierende Form besitzt, die der kovalenten Aci-Form der Nitroverbindung entspräche; im Falle der Pseudobasizität spielt sich eine »isomere Umwandlung« nur zwischen dem elektrovalenten Ionenpaar und dem kovalenten Carbinol ab«. INGOLD setzt zwar den Ausdruck »isomere Umwandlung« unter Anführungszeichen, sagt aber *expressis verbis* nicht aus, daß das quartäre Ammoniumhydroxyd eigentlich die dissoziierte Form des Amincarbinols darstelle. Das bei der Dissoziation entstehende *mesomere* Kation ist — im Gegensatz zu den quartären Ammoniumionen einfacherer Struktur — dazu befähigt, an dem, dem Stickstoff benachbarten Kohlenstoffatom mit dem Hydroxylion in eine kovalente Bindung einzugehen, usw. umso leichter, je weniger infolgedessen der aromatische Charakter des Ring-systems abnimmt. So reduziert sich also die angebliche dreifache Tautomerie sogleich ausschließlich auf die Prototropie, usw. eine Ring-Ketten-Tautomerie.

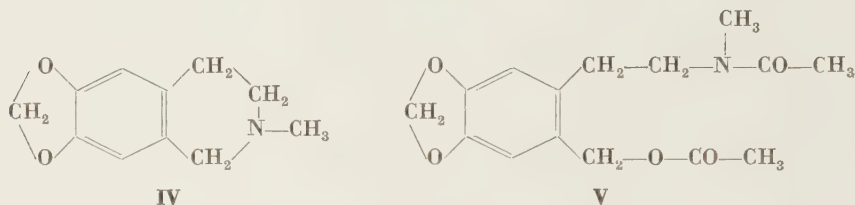
Da unsere Aminocarbonole Verbindungen des Aldehydammoniaktyps sind, dessen aliphatische Vertreter sich leicht in Aldehyd und Ammoniak, bzw. Amin spalten, kann man sich *formell* das Bestehen eines tautomeren Gleichgewichtes zwischen der cyclischen Aminocarbonol- und der offenkettigen Aminoaldehydform vorstellen.

HANTZSCH und KALB [8] haben mittels Leitfähigkeitsmessungen festgestellt, daß eine nichtionische und eine ionische Form miteinander in mobilem Gleichgewicht stehen. Mittels UV-spektroskopischer Untersuchungen [9—11] konnte bei den, in der Einführung erwähnten Verbindungen die Aminoaldehydform nicht nachgewiesen werden. Aus IR-spektroskopischen Untersuchungen von J. N. SCHEINKER, G. VARSÁNYI, und S. HOLLY ließ sich folgern, daß in den kristallinen Basen die Aminocarbonolform vorhanden ist.

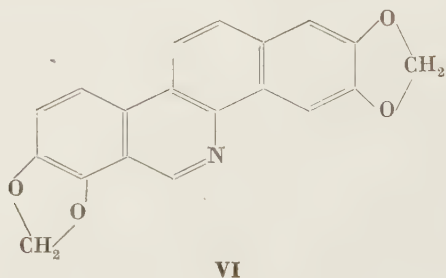
Auf die Existenz der Aminoaldehydform wurde daraus geschlossen, daß ein Teil dieser Verbindungen mit Acylierungsmitteln aus der Aminoaldehydform ableitbare N-Acylderivate und durch Aufnahme von 2 Mol Methyljodid ein acyclisches quartäres Ammoniumsalz bildet, d. h. daß in ihnen (scheinbar) eine sekundäre Aminogruppe vorhanden ist; mit verschiedenen nucleophilen Reagentien (Amino- und aktive Methylengruppen enthaltenden Verbindungen) reagieren sie unter Wasseraustritt, was auf die Anwesenheit einer Oxogruppe zu schließen erlaubte [12].

Diese chemischen Reaktionen haben jedoch in bezug auf unser Problem keine Beweiskraft, da ja auch die cyclische Form mit gewissen Reagentien unter Bildung von aus der Aminoaldehydform ableitbaren Derivaten reagieren

kann. Bei der Einwirkung von Acylierungsmitteln kann der Ring zahlreicher heterocyclischer Verbindungen, die zweifellos ein tertiäres Kohlenstoffatom enthalten, geöffnet werden; so liefert z. B. das Hydrohydrastinin (IV) mit Acetanhydrid das Diacetat (V) eines offenkettigen Aminoalkohols [13]. HOPE und ROBINSON [14],



sowie der Vortragende und Mitarbeiter [3, 4] haben an Hand mehrerer Beispiele dargelegt, daß auch die Methylierung mit Methyljodid nicht als ein Beweis zugunsten der Aminoaldehydform angesehen werden darf. Das Sanguinarin lieferte mit Acetylchlorid, Benzoylchlorid und Methyljodid sogar überhaupt keine, aus der Aminoaldehydform ableitbaren Derivate, sondern unter milderen Bedingungen Sanguinarinsalze, während sich unter energischeren Bedingungen das von SARKAR [15] beschriebene Norsanguinarin (VI) bildete, d. h. anstatt einer Ringspaltung spaltete sich die Methylgruppe vom Stickstoff ab [16].



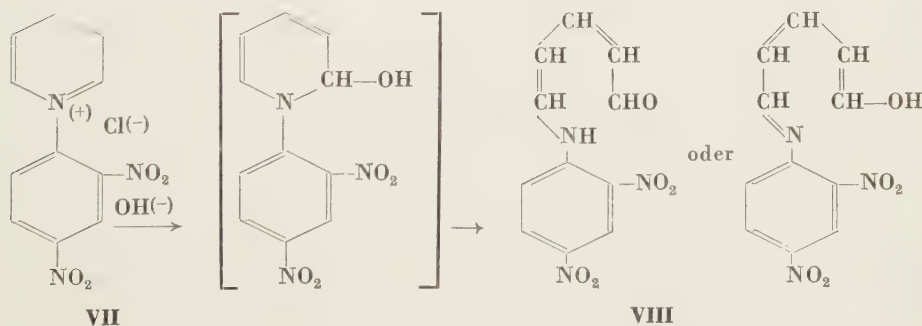
Wir haben weiterhin bewiesen [1—4, 16], daß sich aus den, in der Einleitung erwähnten Verbindungen mit NaHSO_3 , Hydroxylamin, Anilin, Phenylhydrazin, Harnstoff, Acetanhydrid, sowie Aceton gar keine, aus der Aminoaldehydform ableitbaren, offenkettigen Derivate bilden, sondern Ringverbindungen, die an Stelle des Carbinolhydroxyls entsprechende Substituenten tragen; folglich können diese Reaktionen nicht als Beweis für die Anwesenheit einer Aldehydgruppe angesehen werden. Formell könnte man sich zwar vorstellen, daß die in sehr geringer Konzentration vorhandene Aminoaldehydform mit diesen Reagentien unter Bildung von ebenfalls offenkettigen Kondensationsprodukten reagiere, wonach sich dann letztere unter Protonenwanderung und Ringschluß in die Endprodukte umlagern, dies erscheint aber nach

den reaktionskinetischen Erwägungen von KABATSCHNIK [17] als sehr wenig wahrscheinlich. Übrigens stellten schon DEY und KANTAM [18] fest, daß das N-Benzoylkotarnin (welches tatsächlich eine Aldehydgruppe enthält) mit einer ganzen Reihe von Verbindungen, mit denen das Kotarnin leicht reagiert, keine Kondensationsprodukte bildet; auch daraus folgt, daß wir es bei diesen Reaktionen nicht mit Kondensationsreaktionen der Aldehydgruppe, sondern mit Substitutionsreaktionen des Aminocarbinols, oder noch eher mit Additionsreaktionen des meschmeren Kations zu tun haben.

Neuerdings bezweifeln BARTEK und ŠANTAVÝ [19], bzw. COUFALÍK und ŠANTAVÝ [11], auf Grund ihrer polaregraphischen Untersuchungen die Existenz der Aminocarbinolform des Kotarnins, Hydrastinins, Sanguinarins und Chelerythrins und behaupten, daß in alkalischem Medium die Aminoaldehydform vorhanden sei. Das von uns hergestellte N-Methylkotarnin [4.5-Methylendioxy-6-methoxy-2-(β -dimethylaminoäthyl)-benzaldehyd] [20], welches tatsächlich ein offenkettiger Aminoaldehyd ist, gibt keine polaregraphische Welle (laut Untersuchungen von GYÖRBIRÓ) so, daß die polaregraphisch aktive Form des Kotarnins in alkalischem Medium nur die Aminocarbinolform sein kann.

Im Gegensatz zu den bisher erörterten Verbindungen sind aus der Literatur auch solche heterocyclische quartäre Ammoniumsalze bekannt, z. B. das 2,4-Dinitrophenylpyridiniumchlorid (VII), aus welchen bei Einwirkung von Alkalien der Aminoaldehyd gebildet wird, und das cyclische Tautomere bis jetzt nicht nachweisbar war [21].

In keinem einzigen Falle ist es jedoch bis jetzt gelungen, die Existenz sowohl der cyclischen, als auch der offenkettigen Form, d. h. das Bestehen der Prototropie zu beweisen. Mittels Diazomethan konnten wir in keiner der — in der Einleitung erwähnten — Verbindungen die Anwesenheit von aktivem Wasserstoff nachweisen.



Auch auf Grund theoretischer Betrachtungen erscheint das Bestehen einer Ring-Ketten-Tautomerie bei sämtlichen Vertretern der Verbindungsgruppe als wenig wahrscheinlich. Es ist offenbar, daß je stärker basisch das

Aminocarbinol ist, in je höherem Maße es also in das mesomere Kation und ein Hydroxylion dissoziiert, umso geringer ist die Wahrscheinlichkeit des Auftretens der Prototropie. Bei gleichem Ringsystem, sonst gleichem Substituenten und unter gleichen Versuchsbedingungen muß der Substituent am Stickstoffatom einen entscheidenden Einfluß auf die Basenstärke ausüben. Stark elektronenabstoßende Substituenten, wie z. B. die Methylgruppe, festigen die Bildung zwischen dem Stickstoff und dem benachbarten Ringkohlenstoffatom und erschweren die — für die Bildung der Aminoaldehydform notwendige — Abspaltung des Protons von der Hydroxylgruppe, erleichtern dagegen die Abspaltung der Hydroxylgruppe in Ionenform, und infolge der Bildung des mesomeren Kations stabilisiert sich der Ring. In hohem Maße elektronenanziehende Substituenten, wie z. B. die 2,4-Dinitrophenylgruppe, lockern dagegen die Bindung zwischen dem Stickstoff und dem benachbarten Kohlenstoffatom und erleichtern dadurch die Aufspaltung des Ringes und die Bildung der offenkettigen tautomeren Formen. In einigen Fällen [22] ist selbst die 2,4-Dinitrophenylgruppe nicht elektronegativer genug, um die Ringöffnung zu ermöglichen.

Prinzipiell kann man annehmen, daß es durch geeignete Kombination des Ringsystems und der Substituenten — vor allem des Substituenten am Stickstoffatom — gelingen wird derart mäßig basische Verbindungen darzustellen, die außerdem, daß sie Hydroxylionen zu liefern vermögen, auch zur Prototropie fähig sind und so sowohl in der cyclischen, als auch in der offenkettigen Form existieren können. Dies wird aber höchstens im Falle *spezieller* Vertreter der Verbindungsgruppe erreicht werden können (unsere diesbezüglichen Versuche sind im Gange), *im allgemeinen* kann aber nur von doppelter Reaktionsfähigkeit und nicht von Tautomerie die Rede sein.

ZUSAMMENFASSUNG

Nach der allgemein verbreiteten Auffassung stellen diejenige heterocyclischen Aminocarinole, in welchen die alkoholische OH-Gruppe an dasselbe Kohlenstoffatom des Ringes gebunden ist, wie das tertiäre Ring-Stickstoffatom, ein Dreitautomerensystem dar, in welchem die quaternäre Ammonium-, die pseudobasische Aminocarbinol-, sowie die offenkettige Aminoaldehydform miteinander im Gleichgewicht stehen.

Der Autor weist darauf hin, daß, wenn diese dreifache Tautomerie tatsächlich vorhanden wäre, sie die beiden Grundtypen der Tautomerie, nämlich die Prototropie, sowie die Anionotropie in sich vereinigen müßte.

Das Verhältnis zwischen dem quaternären Ammoniumhydroxyd und dem Aminocarbinol kann, streng genommen, gar nicht als Tautomerie aufgefaßt werden; das quaternäre Ammoniumhydroxyd stellt in Wirklichkeit nur die dissoziierte Form des Aminocarbinols dar; das infolge dieser Dissoziation entstehende mesomere Kation ist aber — im Gegensatz zu den quaternären Ammoniumionen einfacherer Struktur — dazu befähigt, an dem dem Stickstoff benachbarten Kohlenstoffatom in eine kovalente Bindung einzugehen. Somit reduziert sich die angenommene dreifache Tautomerie auf eine gewöhnliche Prototropie (Oxo-Cyclo-Tautomerie).

Auf Grund von Untersuchungen des Verfassers und seiner Mitarbeiter mit dem Kotarnin, dem Hydrastinin, dem Sanguinarin, dem Berberin und synthetisch dargestellten Modellsubstanzen, sowie von in großer Zahl vorliegenden Literaturangaben läßt sich feststellen, daß es bis jetzt in keinem einzigen Falle gelungen ist, den Beweis für die gleichzeitige Existenz

der cyclischen und offenkettigen Form, d. h. für das Vorliegen der Prototropie zu erbringen. Auch auf Grund theoretischer Betrachtungen kann höchstens bei speziellen Vertretern der Verbindungsklasse die Prototropie auftreten, so daß im allgemeinen nur von zweifacher Reaktionsfähigkeit, nicht aber von Tautomerie die Rede sein kann.

LITERATUR

1. D. BEKE, M. BÁRCZAI: *Acta Chim. Hung.* **11**, 295 (1957).
2. D. BEKE, K. HARSÁNYI: *ebenda* **11**, 303 (1957).
3. D. BEKE, K. HARSÁNYI, J. KÖRÖSI: *ebenda* **11**, 309 (1957).
4. D. BEKE, K. HARSÁNYI: *ebenda* **11**, 349 (1957).
5. D. BEKE, K. HARSÁNYI, D. KORBONITS: *Periodica Polytechnica [Ch]* **2**, 223 (1958).
6. A. N. NESSMEJANOV, M. I. KABATSCNIK: *Z. allg. Ch. (russ.)* **25**, 41 (1955).; vgl. *Experiencia*, Suppl. II. 49 (1955).
7. C. K. INGOLD: *Structure and Mechanism in Organic Chemistry* (London) 1953 S. 576.
8. A. HANTZSCH, M. KALB: *Ber.* **32**, 3109 (1899).
9. J. J. DOBBIE, A. LAUDER, C. K. TINKLER: *J. Chem. Soc.* **83**, 598 (1903); **85**, 121 (1904).
10. B. SKINNER: *J. Chem. Soc.* **1950**, 823.
11. E. COUFALÍK, F. ŠANTAVÝ: *Chem. Listy* **47**, 1609 (1953).
12. W. ROSER: *Ann.* **249**, 156 (1888); **254**, 334 (1889).
13. S. N. MCGEOCH, T. S. STEVENS: *Journ. Chem. Soc.* **1934**, 1465.
14. E. HOPE, R. ROBINSON: *Journ. Chem. Soc.* **99**, 2114 (1911).; **103**, 361 (1913).
15. S. N. SARKAR: *D. Phil. Thesis*. S 61 (Oxford), 1948.
16. D. BEKE, M. B. BÁRCZAI, L. TÓKE: *Magyar Kémiai Polyóirat* **64**, 125 (1958).
17. M. I. KABATSCNIK: *Die Probleme der Mechanismen organischer Reaktionen* (russ.) S. 126 (Kiew) 1954.
18. B. B. DEY, P. L. KANTAM: *Journ. Indian Chem. Soc.* **1935**, 421.
19. J. BARTEK, F. ŠANTAVÝ: *Chem. Listy* **47**, 1617 (1953).
20. D. BEKE, D. KORBONITS, E. MARKOVITS: *Unveröffentlichte Versuche*.
21. T. ZINCKE: *Ann.* **330**, 103 (1913).
22. M. I. KABATSCNIK, A. I. SITZER: *Z. allg. Ch. (russ.)* **7**, 162 (1937).

TAUTOMERISM OF HETEROCYCLIC PSEUDOBASIC AMINOCARBINOLS

D. BEKE

(*Institute of Organic Chemistry, Technical University, Budapest*)

Received May 26, 1958.

Summary

Heterocyclic aminocarbiniols in which the alcoholic OH group is bound to the same C atom of the ring as the tertiary N atom of the ring are generally considered to represent a triple tautomeric system where the quaternary ammonium form, the pseudobasic aminocarbiniol form and the aliphatic aminoaldehyde form are in an equilibrium with each other.

It is pointed out by the author that if this triple tautomerism existed in reality, it should combine in itself both basic types of tautomerism, i. e. prototropy and anionotropy as well.

The correlation between quaternary ammonium hydroxide and aminocarbiniol, when considered strictly, cannot be taken at all as a tautomerism. Namely, the quaternary ammonium hydroxide actually represents only the dissociated form of the aminocarbiniol. However, the mesomeric cation formed by this dissociation is capable, in contrast to quaternary ammonium ions of simpler structure, of producing a covalent bond on the C atom adjacent to the N atom. Thus, the presumed triple tautomerism is simplified to a common prototropy (oxo-cyclo-tautomerism).

On the basis of the investigations carried out by the author and co-workers with cotarnine, hydrastinine, sanguinarine, berberine and other model substances prepared synthetically, further of the great number of data of literature available it can be stated that, up to the present, all attempts to prove the simultaneous presence of the cyclic and the open-chain form, i. e. the actual existence of prototropy, uniformly failed. Even on the basis of purely theoretical considerations prototropy can solely occur at certain special members of the discussed group of compounds. Thus, instead of tautomerism, only a dual reactivity may exist, in general.

ТАУТОМЕРИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ, ПСЕВДООСНОВНЫХ АМИНОКАРБИНОЛОВ

Д. БЕКЕ

(Кафедра Органической Химии Технического Университета, Будапешт.)

Поступило 26. мая 1958 г.

Резюме

Согласно общераспространенному пониманию гетероциклические аминокарбинолы, имеющие спиртовую ОН-группу, связанную с тем-же углеродным атомом кольца, с которым и связан третичный азотный атом кольца (например котарнин), представляют собой такую тройную таутомерную систему, в которой четвертичное аммониевое основание, псевдоосновной аминокарбинол и аминоальдегидная форма с открытой цепью создают между собой равновесное состояние.

Автор обращает внимание на то, что в случае действительного существования такой тройной таутомерии, в ней должны были бы соединены два основных типа таутомерии: прототропия и анионотропия.

Отношение между четвертичным аммониевым основанием и аминокарбинолом строго говоря не считается таутомерией; четвертичное аммониевое основание является в действительности диссоциированной формой аминокарбинола; мезомерный катион, возникающий при диссоциации — в отличие от простых четвертичных аммониевых ионов — имеет способность установить ковалентную связь с ОН-ионом при углеродном атоме, соседнем с азотом. Таким образом предполагаемая тройная таутомерия ограничивается на одну прототропию (оксо-цикло-таутомерию).

На основании исследований автора с сотрудниками, проведенных с котарнином, гидрастинином, сангвинарином, берберином и синтетическими модельными соединениями, так-же на основании многочисленных литературных данных устанавливается факт, что до сих пор ни в одном случае не удалось доказывать одновременное существование обеих форм с кольцом и с открытой цепью, т. е. существование прототропии. И по теоретическим обсуждениям прототропия может проявляться лишь у некоторых специальных представителей группы таких веществ, поэтому в общем речь может идти только о двойной реакционной способности, а не о таутомерии.

Prof. Dr. Dénes БЕКЕ, Budapest, XI. Gellért tér 4.

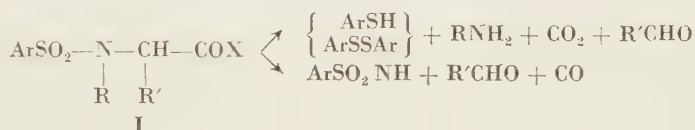
ÜBER DIE BASENINDUZIERTE SPALTUNG VON FUNKTIONELLEN DERIVATEN DES p-TOSYLGLYCINS

M. LEMPERT-SRÉTER und K. LEMPERT

(Institut für Organische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest, und Abteilung für Pathophysiologie des Instituts für Experimentelle Medizin der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 12. Juni 1958*

Bekanntlich erleiden α -(Arylsulfonamido)-carbonsäuren (**Ia**) bei der Einwirkung geeigneter Basen unter bestimmten Reaktionsbedingungen tiefgehende Veränderungen, die neben anderen Produkten zu dem entsprechenden Thiophenol bzw. Diaryldisulfid [1, 2] (»Thiolspaltung«) oder aber zu dem Sulfonamid [1b, 2a] (»Sulfonamidspaltung«) führen:



a: X=OH

b: X=Cl

c: X=N₃

Welche Richtung die Reaktion nimmt und welche Ausbeuten sie an den Produkten liefert, hängt vor allem von den Gruppen Ar, R und R' ab [1c, 2a].

Unser Ziel war, zu untersuchen, ob auch funktionelle Derivate einer Säure des Typs **Ia** (p-Tosylglycin) ähnliche Spaltungen erleiden, und wie die Spaltung von der funktionell modifizierten Carboxylgruppe abhängt.

Zwar haben schon WILEY und Mitarbeiter [1b, 1c], sowie vor kurzem BEECHAM [4] gefunden, daß viele α -(Arylsulfonamido)-carbonsäurechloride (**Ib**) bzw. die entsprechenden Säureazide (**Ic**) eine Sulfonamidspaltung erleiden, doch waren die von ihnen angewandten Reaktionsbedingungen ganz andere als im Falle der Säuren selbst. Wir haben das p-Tosylglycin und seine funktionellen Derivate unter gleichen Bedingungen der Spaltung mit konzentriertem Ammoniak (vgl. [2]) oder auch mit Di- und Triäthylamin bei 220° unterworfen.

Die untersuchten funktionellen Derivate des p-Tosylglycins werden also durch Basen analog den Säuren gespalten. Als Basen erweisen sich auch Di- und Triäthylamin wirksam,** nur verläuft die Thiolspaltung mit Diäthyl-

* Vorgelegt von S. MÜLLER am 5. Dezember 1958.

** NIKOLENKO untersuchte schon früher die Einwirkung von Piperidin auf Verbindungen des Typs **Ia**, ohne aber einheitliche Reaktionsprodukte identifiziert zu haben [2a].

Spaltung des p-Tosylglycins, sowie einiger seiner Homologen und funktioneller Derivate
 $p\text{-CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_2\text{—NH—CHR'—X}$ mittels Aminen

No	X	R'	Amin	Reaktionsbedi ngungen	Produkte
1	COOH	H	30-proz. wäBr. Ammoniak	6h bei 220°	27% Disulfid ^{a, b}
2	COOEt	H		6h bei 220—230°	63% Disulfid ^a
3	CONH ₂	H		6h bei 220—230°	82% Disulfid ^a
4	CONEt ₂ ^c	H		6h bei 220—230°	40% Ausgangsverbin- dung ^d + 37% p- Tosylglycin ^{e, f}
5	CN	H	20-proz. wäBr. MeNH ₂	6h bei 210—220°	55% Sulfonamid ^g
6	COOH	H		7h bei 240° ^h	60% Thioäther ⁱ
7	COOH	H	WäBr. Et ₂ NH (1 : 1 Vol.)	6h bei 220—230°	wenig Thioäther ^{j, k} + 26% Ausgangs- verbindung ^f
8	COOH	H		50h bei 220—230°	61% Thioäther ^{j, l, m}
9	COOEt	H		6h bei 220—230°	51% p-Tosylglycin ^{e, f}
10	CONH ₂	H		6h bei 220—230°	39% p-Tosylglycin ^{e, f}
11	CONEt	H	WäBr. Et ₃ N (1 : 1 Vol.)	6h bei 220—230°	12% Tosylglycin ^{e, f} + 35% Thioäther ^{j, n}
12	CN	H		6h bei 220—230°	61% Sulfonamid ^g
13	COOH	H	20-proz. wäBr. MeNH ₂	50h bei 220—230°	61% Thioäther ^{j, m}
14	COOH	Me	20-proz. wäBr. MeNH ₂	6h bei 270° ^h	67% Thioäther
15	COOH	Ph	20-proz. wäBr. MeNH ₂	6h bei 240° ^h	50% Thioäther ⁱ
16	COOH	Me	Pyridin	Kochen in Ac ₂ O ^p	23—44% Disulfid

^a Isoherung: Versetzen des Reaktionsgemisches mit wenig Alkohol, Durchblasen von Luft. Schmp.: 43—45° (aus Alkohol; Lit. [5]: 46°), Mischschmp. mit authentischem Präparat: 44—46°.

^b NIKOLENKO [2a] erhielt nach 13stündigem Erhitzen unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen 37% Disulfid.

^c Neue Verbindung. Darst.: Umsetzen von p-Tosylglycylchlorid mit Diäthylamin. Schmp.: 108—109° (aus wenig Benzol enthaltendem Benzin). C₁₃H₂₀O₃N₂S (284). Ber. C 54,9; H 7,05; N 9,86. Gef. C 54,85; H 7,2; N 10,3%.

^d Die Substanz schied sich beim Abkühlen kristallin. ab. Schmp. und Mischschmp.: 108—110°.

^e Normales Hydrolysenprodukt.

^f Isolierung: Wasserdampfdest. Ansäuern des Rückstandes mit 2n HCl, Kristallisation aus Wasser, Schmp. und Mischschmp. mit authent. Präp.: 147—148° (Lit. [7]: 147°).

^g Die Substanz schied sich beim Abkühlen kristallinisch ab. Schmp.: 136—137° (aus Wasser; Lit. [6]: 137°), Mischschmp. mit authent. Präp.: 136—137°.

^h s. NIKOLENKO und Mitarbeiter [2b].

ⁱ Methyl-p-tolyl-thioäther, entstanden durch nachträgliche Methylierung des zuerst gebildeten p-Thiocresols [2b, 3].

^j Äthyl-p-tolyl-thioäther.

^k Isolierung: Wasserdampfdest., Ausäthern und Vakuumdest. Kp._{12mm}: 97—100° Lit. [8]: 105 (15 mm), n_D²⁰ = 1,6605 (authent. Präp.: ebenso).

^l In einem anderen Versuche wurden neben 49% Thioäther 18% Thiocresol (Kp.: 193—195°, Lit. [10]: 194°) isoliert.

^m Isolierung wie in Versuch 7. Zwecks weiterer Identifizierung: a) Oxydation mittels H₂O₂ in Eisessig zum Sulfon, Schmp. und Mischschmp. mit authent. Präp.: 53—55° (Lit. [9]: 55—56°); b) Umsetzung mit Chloramin T zum Sulfylimin, Schmp. und Mischschmp. mit authent. Präp.: 84—6°, C₁₆H₁₅O₂NS₂ (321). Ber. C 59,6; H 5,96; N 4,4; Gef. C 59,65; H 6,16; N 4,9%.

ⁿ Isolierung wie im Versuch 7, Identifizierung als Sulfylimin wie unter m.

^p s. WILEY und DAVIS [1c].

amin langsamer, die Sulfonamidspaltung jedoch ebenso schnell, wie mit Ammoniak.

Eine unmittelbare Thiolsplaltung war nur beim p-Tosylglycin und p-Tosylglycin-amid* zu verzeichnen. In den anderen Fällen (Versuche 2,** 9, 10, 11) entsteht das Thiol ebenfalls über diese Verbindungen. Das Nitril des p-Tosylglycins, sowie (unter anderen Bedingungen) die Arylsulfonamido-carbonsäurechloride [1b, c] und -azide [4] liefern dagegen Sulfonamide als direkte Spaltprodukte.

Eine direkte Thiolsplaltung scheint also nur dann zu erfolgen, wenn die Carboxylfunktion X der untersuchten Säurederivate einen ionisierbaren Wasserstoff enthält. Ob diese Behauptung verallgemeinert werden darf, soll noch weiter untersucht werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Spaltung des p-Tosylglycins, sowie seiner funktionellen Derivate in der Gegenwart von Ammoniak, sowie Di- und Triäthylamin untersucht. Es scheint, daß diese Reaktion nur in den Fällen zur direkten Bildung von p-Thiocresol, bzw. von seinen sekundären Umwandlungsprodukten führen kann, wenn die funktionell modifizierte Carboxylgruppe einen leicht ionisierbaren Wasserstoff beibehält.

LITERATUR

1. a) R. H. WILEY, N. R. SMITH: J. Amer. Chem. Soc. **73**, 4719 (1951).
b) R. H. WILEY, H. L. DAVIS, D. E. GENSHEIMER, N. R. SMITH: ebenda, **74**, 936 (1952).
c) R. H. WILEY, H. L. DAVIS: ebenda, **76**, 3496 (1954).
2. a) L. N. NIKOLENKO: Докл. Акад. Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **87**, 775 (1952).
b) L. N. NIKOLENKO, K. K. BABIEVSKY, V. A. KOP TJUG: Докл. Акад. Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR), **91**, 853 (1953).
c) L. N. NIKOLENKO, V. A. KOP TJUG: Ж. общ. хим. (Z. allg. Chem.) **26**, 156 (1956).
3. Dieselben, ebenda **25**, 1757 (1955).
4. A. F. BEECHAM: J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3257 (1957).
5. R. LEUCKART: J. prakt. Chem. (2) **41**, 190 (1890).
6. A. WOLKOWA: Ж. Русс. Физ. Хим. О. (Z. Russ. phys. chem. Ges.) **2**, 166 (1870); Chem. Zbl. **1870**, 323.
7. K. WALLIN: Acta Univ. Lundensis **28**, 2. Abt., Abh. III., S. 3. (1892).
8. K. AUWERS, F. ARNDT: Ber. **42**, 2712 (1909).
9. R. OTTO: Ber. **13**, 1277 (1880).
10. Ed. BOURGEOIS: Rec. trav. chim. **18**, 437 (1899).

* Im letzten Falle nur in Gegenwart von Ammoniak.

** Auch der Versuch 2 stellt keine direkte Thiolsplaltung dar, da sich der p-Tosylglycinester unter der Einwirkung von Ammoniak schon bei Zimmertemperatur zunächst in das Amid umwandelt.

CLEAVAGE OF FUNCTIONAL DERIVATIVES OF p-TOSYLGLYCINE INDUCED BY ALKALIES

M. LEMPert-SRÉTER and K. LEMPert

(Institute of Organic Chemistry, L. Eötvös University, Budapest, and Department for Pathophysiology, Institute of Experimental Medicine, Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

Received June 12, 1958

Summary

The cleavage of p-tosylglycine and its functional derivatives in the presence of ammonia, d- and triethylamine has been investigated. It seems that this reaction can lead directly to p-thiocresol or to its secondary transformation products only in those cases where the functionally modified carboxyl remains in possession of an ionisable hydrogen atom.

ОБ ИНДУЦИРОВАННОМ ОСНОВАНИЯМИ РАСЦЕПЛЕНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ П-ТОЗИЛГЛИЦИНА

М. ЛЕМПЕРТ-ШРЕТЕР и К. ЛЕМПЕРТ

(Институт органической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт и Патологическое отделение Института экспериментальной медицины Венгерской Академии Наук, г. Будапешт.)

Поступило 12. июня 1958 г.

Резюме

Авторы изучали происходящее в присутствии аммиака, ди- и триэтиламина расщепление п-тозилглицина и его функциональных производных. Согласно их исследованиям, эта реакция приводит к непосредственному образованию п-тиокрезола, или продуктов его вторичного превращения только в том случае, если функционально измененная карбоксильная группировка содержит легко ионизирующий водород.

Frau Magda LEMPert, Budapest, VIII. Múzeum körút 4/b.

Károly LEMPert, Budapest, VIII. Korányi Sándor utca 2/a.

V. H. BOOTH: Carotene, its determination in biological materials. Heffer and Sons, Cambridge, 1958. 119 pages.

The book deals with a single field of carotenoid research: the determination and identification of carotene. The author obviously set himself the double aim of presenting, on the one hand, a text-book for non-experts concerned with the determination of carotene in biological substances (particularly in foods and feeds) in order to establish their vitamin A value, without having a special interest in carotenoid chemistry, and on the other hand, to provide for the determination of carotene a unified technique free from errors inherent in those used at present.

In a short introduction (Chapter 1) the author summarizes our present knowledge of the structure of carotenoids, their vitamin A activity, nomenclature and properties (as cis-trans isomerism, spectroscopy, solubility, chromatography, enzymatic destruction, stability in various foods, feeds and solutions, etc.). Obviously, a summary limited to 12 pages can discuss even essential knowledge only in its outlines, and has to be restricted to point out some of the more important problems. Those interested in detail have therefore to rely on the monographs of KARRER and JUCKER, of GOODWIN, etc. referred to by the author.

Chapters 2 to 6 deal with the methods applied at present for the determination of carotene, discuss the sources of error and present the principle of the method suggested by the author. Instruments, reagents required (solvents, adsorbents), and technique of the proposed "general method" are described in detail. Chapters 7 to 16 describe the application of the method in particular cases and deal with the identification of carotene.

The book serves as an excellent guide for anyone interested in the determination of carotene without possessing adequate experience in carotenoid chemistry, and gives in addition some valuable hints even to research workers having their own method for the determination of carotene.

L. CHOLNOKY

Internationales Polarographisches Kolloquium im Institut für Elektrochemie und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Dresden vom 3.—7. Juni 1957.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Sonderheft Juli 1958.

Akademische Verlagsges. Geest & Portig K.-G., Leipzig, 1958. S. 302.

Preis DM 32.—

J. HEYROVSKÝ (Prag) hielt einen Vortrag über die polarographischen Maxima I. Art und hat bewiesen, daß die zum Auftreten der Maxima führende Bewegung des Elektrolyten durch das das Quecksilber umgebende inhomogene Kraftfeld verursacht wird. Über die experimentelle Untersuchung der Maxima berichteten H. HASSELBACH, D. JAHN und K. SCHWABE (Dresden). B. BREYER (Sydney, Australien) referierte über die Anwendung der einen Abart der Wechselstrompolarographie, der sog. Tensammetrie zur Untersuchung

der Adsorptions- und Desorptionserscheinungen. W. KEMULA und E. RAKOWSKA (Warschau) schilderten die anomale polarographische Reduktion der JO^- - und BrO_3^- -Ionen, die im Magnesiumchlorid Leitelektrolyt zu beobachten war. P. VALENTA (Prag) sprach über eine neue, zur Aufnahme von I—E Kurven geeignete oszillographische Apparatur. I. SMOLEŘ und J. KŮTA (Prag) trugen unter dem Titel »Stromstärke-Zeit-Kurven an einzelnen Tropfen und der polarographische Diffusionsstrom« vor. Der Titel des Vortrages von R. KALVODA, J. MACKŮ und K. MICKA (Prag) war: »Beseitigung des Ladungsstromes bei diskontinuierlichen Potentialänderungen in der Polarographie.« Über die Ausbildung der Stromzeit- und Stromspannungskurven der Wasserstoffabscheidung an der kapillaren Quecksilberelektrode wurde von J. KŮTA (Prag) referiert. L. ŠERÁK (Prag) las über eine zur Gewebeatmungsuntersuchung konstruierte Apparatur vor. Y. TAKEMORI, T. KAMBARA und I. TACHI (Kyoto, Japan) beschäftigten sich mit der Theorie und praktischen Anwendung ihrer chronopotentiometrischen (voltametrischen bei konstanter Stromstärke) Methode. Es ist bewiesen worden, daß einerseits die in schwach saurer oder neutraler Lösung durch die Gegenwart von Al^{3+} -Spuren ausgebildete Stufe (M. HEYROVSKÝ, Prag), andererseits die in nicht gepuffertem Medium durch Thoriumionen hervorgerufene Stufe (J. MAŠEK, Prag) in der Tat Wasserstoffwellen darstellen. Weitere Abhandlungen wurden unter dem Titel: »Die Hemmung von polarographischen Diffusionsströmen durch Metallhydroxyde, die sich während der Elektrodenreaktionen bilden« von B. BEHR und J. CHODKOWSKI (Warschau), bzw. unter dem Titel »A study of polarographic anodic waves due to electrooxidation of mercury« von WANG ER-KONG (Prag) vorgetragen. Mit der polarographischen Untersuchung von Komplexen beschäftigten sich A. A. VLČEK (Prag), J. ŘIHA (Prag) und J. KORYTA (Prag). R. BRDIČKA (Prag) befaßte sich mit neueren Anwendungen der polarographischen Eiweißreaktion, ebenso, wie V. KALOUS (Prag). Nachher bringt die Zeitschrift den Vortrag von L. HOLLECK, G. A. MELKONIAN und B. KASTENING (Hamburg), betitelt: »Polarographische Untersuchungen an Phenylglyoxal zur Verfolgung der Umlagerung in Mandelsäure.« Die Polarographie der Tropon- und Tropolonverbindungen wurde von F. ŠANTAVÝ (Olomouc, Tschechoslowakei), die Glutathionbestimmung von M. ČERNOCH (Olomouc, Tschechoslowakei) besprochen. K. SCHWABE und R. TÜMMER (Dresden) teilten ihre neueren Ergebnisse auf dem Gebiet der polarographischen Reaktionsgeschwindigkeitsbestimmung mit. S. I. ZHDANOW (Moskau), bzw. P. ZUMAN (Prag) referierten über ihre Resultate bezüglich der Polarographie des Propyliumions, bzw. der Sydnone und Azulene. J. VOLKE (Prag) redete unter dem Titel: »Über die polarographische Reduktion der Pyridinderivate mit einer aldehydischen Gruppe.« K. SCHWABE und E. SCHMIDT (Dresden) legten ihre Angaben betrefflich der polarographischen Untersuchung von Anthracen, Fluoranthren, Dibiphenyläthen und Pyren vor. K. SCHWABE untersuchte den Einfluß des organischen Lösungsmittels auf das polarographische Verhalten.

E. BODOR

[illegible]

PRINTED IN U.S.A.